FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

148. BAND
DRITTES HEFT
MIT 3 ABBILDUNGEN IM TEXT

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
J. F. BERGMANN · MÜNCHEN
1955

Z.anal. Chem.

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*.
Bis Band 59 (1919) Wiesbaden, C. W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C. W. Kreidel und München, J. F. Bergmann, Band 53—127 (1944) München, J. F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann und Berlin, Springer.

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 54,—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32,— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als 1½ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 40535

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 24
Fernsprecher 27901
Berlin W 35, Reichpietschufer 20
Fernsprecher 249251

Band 148 **Inhaltsverzeichnis** Heft 3

Originalabhandlungen Seite

Geilmann, W., H. Bode und **E. Kunkel,** Die Bestimmung des Galliums mit Pyrrolidindithiocarbaminat 161

Sant, B. R., Arsenious Oxide — a Primary Standard for the Iodometric Estimation of Lead and Barium. 176

Sen Sarma, R. N., and **A. K. Mallik,** Gravimetric Estimation of Uranium as Oxinate using Complexone as a Masking Agent 179

Zahn, H., und **E. Rexroth,** Zur Papyrographie von Carbonamiden. Mit 1 Textabbildung 181

Hirsjärvi, V. P., Über die Rohfaserbestimmung. V. 187

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Warenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Aus der anorganisch-analytischen Abteilung des Chemischen Institutes der Universität Mainz

Die Bestimmung des Galliums mit Pyrrolidindithiocarbaminat

Von

W. Geilmann, H. Bode und E. Kunkel

(Eingegangen am 6. September 1955)

Pyrrolidindithiocarbaminat (im folgenden abgekürzt PDTC) bildet mit Gallium unter bestimmten Bedingungen eine schwer lösliche Verbindung, die sowohl für die nephelometrische Bestimmung geringster Mengen als auch für die gravimetrische größerer Mengen geeignet ist.

Da häufigere Begleitelemente, vor allem Aluminium, die Bestimmung nur in begrenztem Maße beeinflussen, ist ein für die Mineralanalyse besonders geeignetes Bestimmungsverfahren gegeben, das den häufig empfohlenen colorimetrischen Verfahren zur Bestimmung geringer Galliumgehalte überlegen ist.

Ein gewisser Nachteil der Methode liegt in der Notwendigkeit, daß in engbegrenztem p_H-Gebiet gearbeitet werden muß, um sowohl eine rasche Zersetzung des Reagenses als auch eine Erhöhung der Löslichkeit der Gallium-PDTC-Verbindung auszuschließen.

Wie bereits H. Bode[1] anführte, setzt unterhalb von p_H 2,5 eine schnelle Zersetzung des Reagenses unter Trübung der Lösung ein und erst oberhalb von p_H 3 ist die Zersetzung soweit verringert, daß sie praktisch nicht mehr ins Gewicht fällt. Oberhalb von p_H 5 dagegen nimmt die Löslichkeit der Gallium PDTC-Verbindung schnell zu, so daß bei p_H 6 Galliummengen von 0,1 mg und mehr in 10 ml Lösung überhaupt nicht mehr gefällt werden.

Das für die Bestimmung günstigste Gebiet liegt zwischen p_H 3 und 4,5; es muß anfangs nicht nur genau eingestellt, sondern auch durch Zusatz einer geeigneten Pufferlösung stabilisiert werden.

Bei der Vielzahl der mit PDTC fällbaren Elemente wird meistens eine Abtrennung des Galliums durch Ausschütteln mit Äther der eigentlichen Bestimmung vorangehen müssen. Schwierigkeiten macht allein die restlose Abtrennung des Eisens, das infolge Bildung farbiger Verbindungen bereits in geringster Menge die Bestimmung durch Trübungsmessung unmöglich macht.

auf, wie ausgedehnte Versuchsreihen an Gemischen von Lösungen von $GaCl_3$ und $AlCl_3$ bekannter Gehalte erwiesen*.

Diese Störung ist nicht durch das Aluminium bedingt, sondern eher als eine „Salzwirkung" aufzufassen, die eine Änderung der Teilchengröße der Gallium-PDTC-Verbindung und damit eine Änderung der Lichtdurchlässigkeit oder eine Erhöhung der Löslichkeit des Niederschlages verursacht.

Die gleiche Wirkung zeigen nämlich auch Neutralsalze aller Art. Sobald ihre Konzentration über eine gewisse, für jedes Salz charakteristische Größe ansteigt, werden die gemessenen Galliumgehalte entsprechend erniedrigt.

Einen Anhaltspunkt für die neben den durch die Pufferlösung eingeführten Salzen noch tragbaren Mengen an verschiedenen Neutralsalzen gibt die Tab. 2. Angegeben sind die Mengen, die in 10 ml noch keine merkliche Verminderung der gemessenen Galliummengen verursachen; werden sie überschritten, so werden mit zunehmender Menge ansteigende Minuswerte anfallen.

Tabelle 2. *Störung durch Neutralsalze.* Es stören auf 10 ml Lösung mehr als:

Salz	mg	Salz	mg
NH_4Cl	80	Na_2SO_4	100
$(NH_4)_2SO_4$	500	$NaNO_3$	350
$(NH_4)NO_3$	800	NaF	250
NaCl	600	$AlCl_3 \cdot 6H_2O$	270

Ammoniumchlorid zeigt den stärksten Einfluß, so daß sich die Neutralisation salzsaurer Lösungen mit Ammoniak verbietet; die Neutralisation sollte durch NaOH oder Na_2CO_3 bzw. HCl erfolgen.

Ist in der Lösung eine hohe Salzkonzentration vorhanden, so muß das Gallium vor der Bestimmung nach Zusatz einiger Milligramm eines Aluminiumsalzes mit NH_3 ausgefällt oder durch Ätherextraktion abgetrennt werden. Nach dem Auflösen des Niederschlages in Salzsäure und Entfernung der Hauptmenge der freien Säure durch Eindampfen (siehe S. 170) kann dann die Bestimmung durchgeführt werden.

Fluorid zeigt keinen über die allgemeine Salzwirkung hinausgehenden Einfluß. Die Komplexbildung ist gegenüber der Bildung der PDTC-Verbindung nicht stark genug. Das zeigt sich auch bei dem Versuch, geringe, stark störende Eisenmengen durch Zusatz von Fluorid als Komplex zu binden und unschädlich zu machen. Geringe, aber ein Mehrfaches der Eisenmenge betragende Fluormengen sind wirkungslos, erst so hohe Zusätze, die eine Störung der Galliumbestimmung verursachen, zeigen eine schwache Wirkung. Eisenspuren müssen aber entfernt sein, um zuver-

* Um Überraschungen auszuschließen, muß das benutzte $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ vor der Verwendung durch mehrfaches Ausschütteln mit Äther von den stets vorhandenen Gallium- und Eisenspuren befreit werden.

lässige Werte zu ergeben. Eine geeignete Abtrennungsmethode wird später gegeben (S. 171).

Die gravimetrische Galliumbestimmung

Ähnlich dem Silberchlorid läßt sich der bei der Fällung etwas größerer Galliummengen ausfallende Niederschlag durch Rühren zu einem gut filtrier- und auswaschbarem Niederschlag zusammenballen. Nach dem Trocknen bei 110—120° C sollte ihm die Formel $(C_5H_8NS_2)_3Ga$ mit einem Galliumgehalt von 13,71% entsprechen.

Durch Verglühen des getrockneten Niederschlages wurde ein Rückstand von 18,59 bzw. 18,60% Ga_2O_3 ermittelt, was dem Gehalte von 13,82 bzw. 13,84% Gallium entspricht, so daß eine Berechnung mit den theoretischen Faktoren durchaus berechtigt erscheint. Sie betragen für die Umrechnung des zwischen 110° u. 120° C getrockneten Niederschlages auf Gallium 0,13713 (log 0,13713—1) und auf Galliumoxyd (Ga_2O_3) 0,14642 (log 0,16560—1).

Die Löslichkeit der $(PDTC)_3$-Ga-Verbindung in reinem und mit einigen Tropfen Essigsäure angesäuertem Wasser ist merklich, kann aber durch entsprechenden Reagensüberschuß während der Fällung fast völlig ausgeschaltet werden.

Beim Eindampfen von 100 ml einer gesättigten Lösung von gefällter und sorgfältig ausgewaschener Galliumpyrrolidinverbindung hinterblieb ein Rückstand von 0,90 mg, entsprechend 0,12 mg Ga, wenn reinstes Wasser von 0° C verwandt wurde und ein solcher von 1,4 mg, entsprechend 0,19 mg Ga bei Wasser von 20° C, während unter gleichen Bedingungen in einem mit Essigsäure versetztem Wasser (p_H 4,2) bei 0° C 0,60 mg und bei 20° 0,62 mg gefunden wurden, entsprechend 0,08 bzw. 0,09 mg Ga.

Wurden die Löslichkeiten aus den gemessenen Extinktionen der Lösungen berechnet, so ergaben sich etwas geringere Werte, nämlich für reines Wasser bei 0° C 0,10 mg und bei 20° C 0,11 mg Ga, während sich für essigsäurehaltiges Wasser bei 0° C 0,06 und bei 20° C 0,07 mg Ga je 100 g Lösungsmittel errechneten.

Selbstverständlich wird die Löslichkeit durch die Gegenwart von Reagens in der Lösung erniedrigt. Wie diesbezügliche Versuchsreihen ergaben, muß die Konzentration an freiem Reagens in der Lösung auf 0,3—0,5% gebracht werden, wenn eine für anspruchsvolle Analysen ausreichende Fällung eintreten soll. Ebenso wird sich empfehlen, das Fällungsvolumen der abzuscheidenden Galliummenge anzupassen.

Auf Grund umfangreicher Versuchsreihen wird für die Bestimmung das folgende Arbeitsverfahren empfohlen:

Arbeitsvorschrift. Die $GaCl_3$-Lösung, mit nicht mehr als 5 mg Ga, wird mit einer ausreichenden Menge Weinsäure (für 1 mg Ga etwa 25 mg) versetzt und auf den

p_H-Wert 3,8—4,0 eingestellt, nachdem 3—5 ml Pufferlösung zugegeben sind. Nach dem Verdünnen auf 20 ml wird auf etwa 65° C erhitzt, unter ständigem Rühren gefällt und soviel an Reagens zugesetzt, daß die Lösung 0,3—0,5% davon enthält. Durch Rühren wird der Niederschlag zusammengeballt. Nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur, wobei gelegentliches, kräftiges Rühren zweckmäßig ist, wird der Niederschlag durch einen Porzellanfiltertiegel abgesaugt. Die Niederschlagsreste aus dem Fällungsgefäß werden mit dem Filtrat in den Tiegel übergespült. Anschließend wird 3—5mal mit einigen Millilitern Waschflüssigkeit ausgewaschen. Die Reste der Waschflüssigkeit werden durch zweimaliges Abdecken mit kaltem Wasser aus dem Niederschlag entfernt.

Nach 1—2stündigem Trocknen zwischen 110—120° C kann ausgewogen werden.

Zur Fällung werden die vorher aufgeführten Reagentien benutzt, als Waschflüssigkeit dient eine etwa 0,3—0,5%ige Reagenslösung, die mit einigen Tropfen Essigsäure und 1 ml Pufferlösung je 10 ml Lösung versetzt wurde (p_H um 4).

Sollen größere Galliummengen gefällt oder muß in größerem Flüssigkeitsvolumen gearbeitet werden, so sind die Zusätze an allen Reagentien zu erhöhen.

Als Anhaltspunkt für die zu verwendende Reagensmenge kann der Hinweis dienen, daß für 1 mg Gallium etwa 10 mg PDTC-Natrium erforderlich sind und für je 20 ml Fällungsvolumen etwa 100 mg benötigt werden, um die erforderliche Reagenskonzentration zu gewährleisten.

Tab. 3 gibt die Ergebnisse einer Reihe an reinen $GaCl_3$-Lösungen von verschiedenen Analytikern durchgeführten Bestimmungen wieder.

Sämtliche Auswaagen erfolgten auf einer Halbmikrowaage mit einer Wägegenauigkeit von $\pm$ 0,02 mg unter Benutzung eines gleichartigen, etwas leichteren Tiegels als Gegengewicht.

Zur Information über die bei der Fällung tragbaren Schwankungen der Reagentien, wurden neben den Galliummengen die benutzten Zusätze und die Flüssigkeitsvolumen aufgeführt.

Tabelle 3. *Gravimetrische Galliumbestimmungen*

Volumen ml	Weins. mg	Pufferl. ml	mg Gallium		Volumen ml	Weins. mg	Pufferl. ml	mg Gallium	
			gef.	Soll				gef.	Soll
15	6,5	1,5	0,45	0,45	40	25	4	1,99	2,00
15	10,0	1,5	0,73	0,73	40	25	4	1,97	2,00
20	17,0	2	1,35	1,35	40	8	4	0,61	0,60
20	33,0	2	2,70	2,70	60	25	6	2,02	2,00
20	25,0	2	2,01	2,00	60	25	6	1,95	2,00
20	25	2	1,99	2,00	60	8	6	0,63	0,60
30	25	3	1,96	2,00	100	25	10	2,01	2,00
30	65	3	5,05	5,05	100	25	10	2,03	2,00
30	100	3	8,06	8,06	100	25	10	1,92	2,00
30	125	3	10,05	10,10	200	25	20	2,01	2,00

Die erhaltenen Ergebnisse sind recht gut und weitgehend unabhängig von Volumen, sobald die entsprechenden Reagenskonzentrationen, vor allem die des Fällungsmittels beachtet werden. Im übrigen erweisen sie sich als recht unempfindlich gegen Schwankungen im Zusatz der anderen Reagentien.

Ebenso wie aus salzsaurer Lösung ist die Fällung aus einer Sulfatlösung ohne Beschränkung der Genauigkeit möglich, wie die in gleicher Weise in Tab. 4 zusammengestellten Werte erweisen.

Tabelle 4. *Gravimetrische Galliumbestimmung aus Sulfatlösung*

Volumen ml	Weins. mg	Pufferl. ml	Gallium in mg		
			gefunden		Soll
20	12	4	1,07	1,05	1,01
20	25	4	2,04	2,08	2,02
20	65	4	4,92	4,97	5,05
20	125	4	10,20	10,30	10,15
20	250	8	20,20	20,20	20,20

Störung durch Neutralsalze

Wie bereits bei der Bestimmung geringster Galliummengen durch Trübungsmessung betont worden ist, werden fehlerhafte Werte durch höhere Konzentration an Neutralsalzen hervorgerufen. Die Größe ihres Einflusses auf die gravimetrische Bestimmung läßt das Zahlenmaterial der Tab. 5 zur Genüge erkennen.

Tabelle 5. *Einfluß der Salzkonzentration auf die Fällung*

Volumen ml	Weins. mg	Puffer ml	Zugesetztes Salz		Gallium		
			Art	Menge g	gef. mg	Soll mg	Fehler in %
20	65	8	—	— —	4,50	4,50	± 0,0
20	„	15	—	— —	4,27	4,50	— 0,5
20	„	8	Na-Tartrat	1	4,30	4,50	— 0,5
20	„	8	„ „	2	1,85	4,50	— 60,0
20	„	15	NH_4Cl	5	3,76	4,50	— 15
40	„	15	„	0,5	4,50	4,50	± 0,0
40	„	15	„	1,0	4,56	4,50	+ 1,5
40	„	15	„	2,0	4,52	4,50	+ 0,5
40	„	15	„	5,0	4,50	4,50	± 0,0
40	„	15	$(NH_4)_2SO_4$	2,0	4,61	4,50	+ 2,5
40	„	15	„	5,0	3,18	4,50	— 30
40	„	15	„	10,0	2,88	4,50	— 36
40	„	15	NaCl	0,5	4,55	4,50	+ 1,2
40	„	15	„	1,0	4,58	4,50	+ 2,0
40	„	15	„	5,0	4,52	4,50	+ 0,5
40	„	15	„	7,5	3,94	4,50	— 12,4
40	„	15	K_2SO_4	2,0	4,53	4,50	+ 0,8
40	„	15	„	5,0	2,72	4,50	— 40

Zweifellos ist also ein Einfluß der Salzkonzentration vorhanden, jedoch ist er wesentlich geringer als bei der Bestimmung durch Trübungsmessung und dürfte sich bei der praktischen Analyse nur in Ausnahmefällen störend bemerkbar machen. Durch entsprechende Verdünnung wird Salz-

einfluß meistens auszuschalten sein. Sollte dies nicht möglich sein, so muß der Ga-Bestimmung eine entsprechende Abtrennung vorangehen.

Die Fällung des Galliums neben Aluminium

Da Aluminium kein Carbaminat bildet, sollte die Trennung des Galliums von Aluminium möglich sein. Jedoch war von vornherein zu befürchten, daß die zur Bindung größerer Aluminiummengen erforderlichen Tartratmengen die vollständige Fällung des Galliums stören würden, eine Annahme, die durch die Tab. 6 bestätigt wird.

Tabelle 6. *Gravimetrische Galliumbestimmung neben Aluminium*
In kleinen Volumen

Volumen	Aluminium	Weins.	Pufferl.	Gallium in mg		Fehler	Verhältnis
ml	in mg	mg	ml	gef.	Soll	in %	Ga : Al
20	5,0	220	2	4,52	4,50	+ 0,5	1: 1,1
20	10,0	235	2	4,48	4,50	— 0,5	1: 2,2
20	20,0	450	3	4,46	4,50	— 1	1: 4,4
20	50,0	915	4	4,27	4,50	— 5	1:11,1
20	100	1800	5	1,85	4,50	— 54,4	1:22,2
* 20	22,5	420	2	4,61	4,55	+ 1,5	1: 4,0
* 20	45,0	810	2	4,59	4,55	+ 1,0	1:10,0
* 20	90,0	1600	2	1,96	4,55	— 57	1:19,8

* Bei diesen Versuchen wurde mit Sulfatlösungen gearbeitet.

In 20 ml Volumen ist die Galliumbestimmung neben 20—50 mg Al durchführbar, während bei höheren Gehalten der erforderliche Tartratzusatz zu steigenden und erheblichen Unterwerten führt.

Da diese Störung in erster Linie durch die hohe Salz- bzw. Tartratkonzentration bedingt erscheint, sollte sie durch genügende Verdünnung und Erhöhung des Fällungsreagenses einzuschränken sein. Inwieweit dies der Fall ist, ergibt sich aus den Werten der Tab. 7, aus der auch die Einzelheiten der Durchführung der Fällung zu entnehmen sind.

Tabelle 7. *Gravimetrische Galliumbestimmung neben Aluminium in größeren Flüssigkeitsvolumen*

Volumen	Weins.	Pufferl.	Al	Gallium in mg		Fehler	Verhältnis
in ml	in mg	in ml	in mg	Soll	gef.	in %	Ga : Al
20	1800	2	100	2,00	0,30	— 85	1:50
40	1800	3	100	2,00	1,04	— 48	1:50
60	1800	4	100	2,00	1,16	— 42	1:50
80	1800	5	100	2,00	1,52	— 24	1:50
100	1800	5	100	2,00	1,74	— 13	1:50
150	1800	5	100	4,50	4,00	— 11	1:22,2

Man erkennt, daß durch Fällung aus stärker verdünnter Lösung die erwartete Besserung der Ergebnisse eintritt, sie ist jedoch nicht ausschlaggebend und die unbedingte Sicherheit der Resultate ist nicht gewährleistet, so daß eine Abtrennung des Aluminiums vorzuziehen ist.

Für die Bestimmung geringer Mengen Gallium neben Aluminium ist die Fällung mit 5,7-Dibrom-8-oxychinolin vorgeschlagen[4] und in der technischen Analyse in Gebrauch[5], so daß ein Vergleich mit dem hier beschriebenen Verfahren angebracht erscheint.

Beide Verfahren haben den günstigen Umrechnungsfaktor gemeinsam, außerdem aber auch die Notwendigkeit, daß die Fällungsbedingungen genau eingestellt werden müssen und daß nur reine Lösungen beider Elemente zu verarbeiten sind, die vor allem auch keine Spuren an Eisen enthalten.

Große Nachteile der Bromoxinfällung sind die Schwerlöslichkeit des Reagenses und die starke Beeinflussung seiner Löslichkeit durch alle möglichen Begleitstoffe in der zu fällenden Lösung, die zu Ausfällungen führen kann, sobald ein gewisser Reagensüberschuß vorhanden ist, der aber nicht zu vermeiden sein wird, wenn die zu fällende Galliummenge nicht annähernd bekannt ist.

Den Einfluß der Reagenskonzentration in der zu fällenden Lösung auf die Ergebnisse der Galliumbestimmung nach beiden Verfahren zeigt die Tab. 8. Unter Beachtung der Fällungsvorschriften fällte man jeweils 2 mg Gallium und steigerte dabei die im Überschuß zugesetzte Menge an Fällungsmittel.

Tabelle 8

Einfluß der Reagenskonzentration bei der Ga-Bestimmung mit PDTC und Bromoxin

Vol	PDTC-Reagensübersch.		Gallium		Vol	Bromoxin-Reagensübersch.		Gallium	
	Konz. in d. Lösung	bezogen auf Ga	gef.	Fehler		Konz. in d. Lösung	bezogen auf Ga	gef.	Fehler
ml	%		mg	%	ml	%		mg	%
20	0,5	50fach	2,02	+10	142	0,007	5fach	2,07	+ 3,5
20	1,0	100 „	2,01	+ 0,5	143	0,009	6,5 „	2,40	+ 20
20	2,0	200 „	2,07	+ 3,5	144	0,011	8,0 „	2,63	+ 31,5
20	4,0	400 „	2,18	+ 9,0	145	0,013	9,5 „	2,86	+ 43,0
20	5,0	500 „	2,16	+ 8,0	146	0,015	11,0 „	2,73	+ 36,5
20	10,0	1000 „	2,28	+14,0	152	0,03	20,0 „	4,36	+118,0

Während die Bestimmung mit PDTC sich als recht unempfindlich gegen einen Reagensüberschuß erweist und erst unvernünftig hohe Zusätze zu merklichen Störungen führen, bedingen bei der Bromoxinfällung bereits geringe Überschüsse, wie auch die Literatur anführt, eine recht erhebliche Steigerung der anfallenden Werte, so daß bei der Bestimmung nicht

näherungsweise bekannter Galliummengen eine gewisse Unsicherheit der Ergebnisse in Kauf genommen werden muß.

Durch Verglühen des Niederschlages und Auswaage des hinterbleibenden Oxydes entfällt wohl der durch die Mitfällung des Reagenses bedingte Fehler, aber auch der Vorteil des für die Bestimmung geringer Galliumgehalte günstigen Umrechnungsfaktors geht dabei verloren.

Besonders betont sei, daß nach unseren Erfahrungen sich für die Fällung des Galliums nur das Natriumsalz von PDTC eignet, nicht aber das entsprechende Ammoniumsalz, das bei den vorgeschlagenen Arbeitsbedingungen auch beim Fehlen von Gallium zur Bildung von Trübungen der Lösung neigt und dadurch zu hohe Auswaagen liefert. So wurden bei 6 Versuchen mit NH_4PDTC statt 2,00 mg Ga zwischen 2,15 und 2,77 mg Ga schwankende Werte gefunden.

Über Galliumverluste beim Erhitzen salzsaurer Lösungen

Die Ansichten über das Auftreten von Galliumverlusten beim Eindampfen der Halogenidlösungen auf dem Wasserbade sind unterschiedlich[8]. Angaben über das Verhalten von Mikrogrammengen Ga standen uns nicht zur Verfügung, so daß ihr Verhalten durch einige Versuche zu klären war. Sie wurden in der Weise durchgeführt, daß abgemessene

Tabelle 9. *Galliumverluste beim Abdampfen salzsaurer Lösungen*

Abgeraucht mit	Art des Abrauchens	µg Gallium		Verlust %
		ang.	gef.	
5 ml HCl*	1 mal bis zum feuchten Rückst.	50	50	± 0,0
10 ml HCl	1 mal „ „ „ „	100	100	± 0,0
5 ml HCl	3 mal „ „ „ „	50	45—47	— 8,0
5 ml HCl	5 mal „ „ „ „	50	45—47	— 8,0
5 ml HCl	3 mal bis zur völligen Trockne .	100	82	— 18,0
5 ml HCl	3 mal „ „ „ „ .	50	15	— 30,0
5 ml HCl/HBr**	1 mal bis zur Feuchte	50	52	± 0,0
5 ml HCl/HBr	1 mal „ „ „	100	100	± 0,0
5 ml HCl/HBr	3 mal „ „ „	50	47	— 6
10 ml HCl/HBr	1 mal „ „ Trockne	100	75	— 25
10 ml HCl/HBr	5 mal „ „ „	50	20	— 40
5 ml HCl/HBr	3 mal „ „ Feuchte	100	95	— 5
5 ml HCl/HBr	1 mal „ „ völligen Trockne .	100	50	— 50

* 1 Vol konz. Salzsäure + 1 Vol H_2O.
** 1 Vol konz. Salzsäure + 1 Vol konz. Bromwasserstoffsäure.

$GaCl_3$-Lösungen in kleinen Porzellanschalen auf dem schwach kochenden Wasserbade mit Salzsäure bzw. Chlor-Bromwasserstoffsäuregemisch eingedampft wurden und der Galliumgehalt des Rückstandes nephelometrisch ermittelt wurde. Einzelheiten der Versuchsausführung und ihr Ergebnis gehen aus der Tab. 9 hervor.

Demnach ist ein Einengen salzsaurer $GaCl_3$-Lösungen bis nahezu zur Trockne durchaus zulässig, dagegen verbietet sich ein völliges Abrauchen bis zur Trockne oder gar ein längeres Erhitzen des Salzrückstandes. Selbst bei der Temperatur des Wasserbades gehen dann erhebliche Prozentsätze an $GaCl_3$ verloren.

Wird dagegen eine salzsaure Galliumlösung bei Gegenwart von freier Schwefelsäure eingeengt und anschließend die Schwefelsäure völlig abgeraucht, so lassen sich keine merklichen Verluste an Gallium beobachten. Es wurden beispielsweise von 0,50—1,00—2,00—3,00 und 4,00 mg Ga wiedergefunden 0,52—1,00—1,93—2,96—3,97 mg, als diese mit 10 ml Salzsäure 1 : 1 und 5—10 Tropfen 20%iger Schwefelsäure auf dem Wasserbad eingedampft und anschließend bis zum völligen Abrauchen von H_2SO_4 erhitzt wurden. Hiermit bestätigt sich die Angabe von Lundell[8], daß beim Abdestillieren flüchtiger Chloride aus schwefelsaurer Lösung $GaCl_3$ nicht verflüchtigt wird.

Für den Fall, daß in der praktischen Analyse die Abtrennung eines Bestandteiles, z. B. SiO_2 oder B_2O_3 durch mehrfaches Abrauchen mit Salzsäure erforderlich ist, empfiehlt es sich, das Abrauchen salzsaurer Lösungen erst nach Zusatz einer für die Sulfatbildung ausreichenden Menge an Schwefelsäure vorzunehmen, um Galliumverluste zu unterdrücken.

Die Abtrennung von Gallium

Bei der Vielzahl der durch Thiocarbaminate fällbaren Stoffe muß der eigentlichen Galliumbestimmung eine Abtrennung vorangehen. Abtrennungen durch Fällungen sind durchweg nicht angebracht, da hierbei mit Galliumverlusten durch Adsorption zu rechnen ist, die bei den in der angewandten Analyse zu erwartenden Mischungsverhältnissen recht erheblich werden können.

In erster Linie geeignet für die Abtrennung des Galliums erscheint die gebräuchliche Extraktion mit Äther aus 5,5—6 n salzsaurer Lösung[3] (S. 561), durch die bereits der größte Teil der störenden Begleitstoffe zu entfernen sind.

Die unter gleichen Arbeitsbedingungen völlig oder teilweise ausschüttelbaren Elemente, vor allem Spuren Eisen, stören die PDTC-Fällung des Galliums und müssen daher restlos entfernt werden.

H. Bode[2] zeigte, daß durch eine Extraktion aus wäßriger Lösung bei p_H 8—9 diese störenden Elemente, als Diäthyldithiocarbaminate durch Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff ausschüttelbar sind, während Gallium nicht extrahiert wird.

Durch Kombination beider Verfahren war die sichere Abtrennung aller, die Galliumfällung mit PDTC störender Bestandteile möglich, mit

Ausnahme von As^{III}, Sn^{II}, Sn^{IV}, Se^{IV} und Mo^{VI}, die zusätzlich durch eine Sulfidfällung zu entfernen wären, die bei den zu erwartenden geringen Sulfidmengen ohne Galliumverluste durchführbar ist.

Die Überprüfung der einzelnen Arbeitsgänge zeigt, daß die Ätherextraktion aus 5,6—6 n Salzsäure auch für Mengen unter 0,20 mg zufriedenstellend verläuft, wenn, die üblichen Bedingungen vorausgesetzt, die wäßrige Phase (50—100 ml) 1—2mal mit dem gleichen Volumen an Äther* extrahiert wird. Wird mit der halben Äthermenge gearbeitet, so ist 2—3maliges Ausschütteln, bei Verwendungen von $^1/_3$ Äthervolumen 3—4maliges Ausschütteln erforderlich, wobei zunächst der von der salzsauren Phase aufgenommene Äther zu ergänzen ist. Diese Angaben werden durch die Zusammenstellung in Tab. 10 belegt, wobei Voraussetzung ist, daß mit absolut eisenfreien Lösungen gearbeitet wird. Gleichzeitig zeigt sich, daß beim Abdestillieren des Äthers die von Lacroix befürchteten Galliumverluste nicht einzutreten brauchen.

Tabelle 10. *Galliumextraktion durch Äther aus 6 n Salzsäure*

Verhältnis Äther zur Lösung	Zahl der Extraktionen	Volumen ml	µg Gallium	
			angew.	gef.
1:1	2	200	100	99—120
1:2	2	40	20	17—18
1:2	2	40	50	50—53
1:3	3	100	20	18—20
1:3	3	100	100	103—105

Die Extraktion einer reinen, mit Weinsäure und Diäthyldithiocarbaminat versetzten Galliumlösung von p_H 8—9 mit Tetrachlorkohlenstoff bzw. Chloroform verläuft verlustlos, denn von 100 mg Gallium in 20 ml wurden 98, 99, 100 und 102 µg in der wäßrigen Phase bestimmt.

Demzufolge ist auch die Kombination beider Trennungsverfahren zufriedenstellend, wie die nachstehenden Zahlen erweisen. Sie wurden erhalten, indem man zunächst das Gallium aus 5—6 n Salzsäure durch Äther ausschüttelte, dann die nach dem Verdampfen des Äthers hinterbliebene Menge Lösung nach Zusatz von Weinsäure auf p_H 8—9 brachte, mit Diäthyldithiocarbaminat versetzte und mit Tetrachlorkohlenstoff extrahierte. In der wäßrigen Schicht wurden anstatt 100 96—102 µg und statt 50 52 µg Gallium gefunden.

Das skizzierte Arbeitsverfahren erlaubt ohne weiteres die Bestimmung geringster Galliumgehalte neben allen Stoffen, deren Chloride durch Äther nicht oder nur in geringen Mengen extrahierbar sind. So wurden

* Der peroxydfreie Äther ist durch Schütteln mit dem gleichen Volumen 6 n Salzsäure, die aber völlig eisenfrei sein muß, mit HCl zu sättigen.

neben 2 bzw. 10 g Aluminium* 22 und 24 μg bzw. 10—13 μg Gallium wiedergefunden, nachdem 20 bzw. 10 μg zugesetzt waren. Das gleiche war der Fall neben Alkali- und Erdalkalichloriden in Mengen von 2—10 g.

Bei größeren Eisengehalten versagt das Verfahren freilich, da die vom Äther aufgenommene Eisenmenge die Thiocarbaminatausschüttelung erschwert. In solchen Fällen ist die salzsaure Lösung vor der Ätherbehandlung zu reduzieren, um die Aufnahme des Eisens durch den Äther einzuschränken. Als besonders geeignetes Reduktionsmittel erweist sich in Übereinstimmung mit S. Lacroix[7] eine salzsaure Lösung von Titan(III)-chlorid, das ebensowenig wie das gebildete Titan(IV)-chlorid vom Äther aufgenommen wird und in eingeschleppten Spuren nicht stört. Trotzdem ist auf die Thiocarbaminatausschüttelung nicht zu verzichten, um mit anderen Metallen die letzten Eisenspuren zu entfernen.

Unter diesen Bedingungen ist die Bestimmung von Gallium im Eisen bis zu 10^{-5} % abwärts erfolgreich durchführbar, denn es konnten von den 10 μg Gallium, die man 10 g Eisen zufügte, 10,10 und 11 μg gefunden werden; bei Verwendung von 2,0 g Eisen fand man an Stelle von 20 μg 17—23 μg Ga.

Arsen, Zinn, Selen und vor allem Molybdän können die nephelometrische Bestimmung des Galliums beeinflussen, da sie durch Äther teilweise extrahiert werden, bei dem gewählten p_H-Wert als Thiocarbaminate aber nicht ausschüttelbar sind. Die erforderliche Erniedrigung des p_H-Wertes kann aber Galliumverluste bedingen.

Der Gedanke, As und Sn durch mehrfaches Abrauchen der extrahierten Chloride mit Salzsäure bzw. Bromwasserstoffsäure zu verflüchtigen, ist wegen der möglichen Galliumverluste nicht mit Sicherheit zu verwirklichen.

Dagegen ist die Schwefelwasserstoffällung aus saurer Lösung geeignet, wobei es grundsätzlich gleich ist, ob diese an den Anfang des Trennungsganges gelegt oder auf die nach dem Abdestillieren des Äthers anfallende Lösung angewandt wird.

Neben je 50 mg As^{III}, Sn^{IV} und Se^{IV} konnten zugesetzte, zwischen 30 und 100 μg liegende Galliummengen mit einer Abweichung von $\pm$ 2 μg wiedergefunden werden.

In gleicher Weise ist die Abtrennung von Molybdänspuren durch eine Druckfällung mit H_2S durchführbar.

Auf Grund der vorstehenden Überlegungen und Versuchsergebnisse ergibt sich für die Bestimmung geringster Galliumgehalte folgende allgemeine Arbeitsvorschrift, die je nach der Art der Probe und der Begleitstoffe entsprechend abzuwandeln ist.

---

* Die benutzte $AlCl_3$-Lösung war vor Gebrauch durch mehrfaches Ausschütteln mit Äther von vorhandenen Galliumspuren befreit.

Arbeitsvorschrift zur Galliumbestimmung in Mineralen und technischen Produkten

Die Galliumlösung wird in einem Scheidetrichter mit soviel konz. Salzsäure versetzt, daß sie in bezug auf freie Salzsäure möglichst genau 5,5 molar ist.

Die abgekühlte Lösung wird mit soviel 10%iger $TiCl_3$-Lösung versetzt, daß alles Eisen reduziert und ein geringer Überschuß an $TiCl_3$ vorhanden ist, der an der leichten Färbung der Lösung erkennbar wird.

Dann wird das Gallium 4mal mit Äther ausgeschüttelt, wobei jeweils $^1/_3$ des Volumens der wäßrigen Phase an Äther verwandt wird.

Die vereinigten Ätherextrakte werden 2mal mit je 1/10 des Volumens an 5,5 n Salzsäure, die mit einigen Tropfen $TiCl_3$-Lösung versetzt ist, gewaschen. Die im Scheidetrichter gesammelte, falls nötig erneut mit einigen Tropfen $TiCl_3$-Lösung versetzte Waschlösung wird mit etwa dem gleichen Äthervolumen rückextrahiert.

Die vereinigten Ätherextrakte werden in einen Destillierkolben übergeführt und mit 2—5 ml Wasser versetzt.

Unter Verwendung eines Destillationsaufsatzes mit Tropfenfänger wird der Äther bei möglichst niederer Temperatur abdestilliert.

Die im Kolben hinterbliebene Lösung wird mit 10—50 mg Weinsäure versetzt, verdünnt und quantitativ in ein Becherglas übergeführt. Der Kolben ist mehrfach mit wenig 1%iger Salzsäure auszuspülen.

Die vereinigten Lösungen werden mit Wasser auf einen HCl-Gehalt von etwa 1% verdünnt und mit H_2S gesättigt. Durch Erwärmen auf 60—70° C wird der Niederschlag zusammengeballt. Er wird durch ein kleines Filter abgetrennt, mit salzsaurem H_2S-Wasser sorgfältig ausgewaschen und verworfen.

Das Filtrat wird zur Entfernung von H_2S eingeengt, was durch Durchleiten eines schwachen Kohlendioxyd- oder Stickstoffstromes wesentlich zu beschleunigen ist.

Die jetzt 15—20 ml betragende Lösung wird abgekühlt, in einen Scheidetrichter übergeführt und durch Zusatz von Na_2CO_3- bzw. NaOH-Lösung auf einen mit Indicatorpapier zu überprüfenden p_H-Wert zwischen 8—9 eingestellt.

Nach Zugabe von 40—50 mg Diäthyldithiocarbaminat wird mit dem gleichen Volumen an Tetrachlorkohlenstoff ausgeschüttelt und die Tetraschicht abgetrennt. Das Ausschütteln unter jeweiligem frischem Zusatz von Thiocarbaminat wird so lange wiederholt, bis die Tetraschicht farblos bleibt, was nach 2—3maligem Ausschütteln der Fall sein wird. Die letzte Ausschüttelung läßt man unter gelegentlichem leichtem Schwenken etwa ½ Std absitzen, um eine restlose Abtrennung des Eisens zu gewährleisten.

Nach Abtrennung der Tetraschicht wird die wäßrige Lösung durch ein feuchtes Filterchen gegeben, um feinste Tetratröpfchen zu entfernen und das Filter mit wenig Wasser ausgewaschen.

Das Filtrat wird mit einigen Tropfen reinster Salzsäure angesäuert (p_H 1—2), erhitzt und auf ein passendes Volumen eingeengt, wodurch die durch zersetztes Reagens bedingte Trübung verschwindet. Die eigentliche Galliumbestimmung erfolgt nach den anfangs gegebenen Einzelvorschriften; für Mengen unter 0,2 mg ist die nephelometrische Methode, für solche über 0,2 mg die gravimetrische Bestimmung anzuwenden.

Ist die Probe frei von Arsen, Zinn, Selen oder Molybdän, so unterbleibt die H_2S-Fällung und der Destillationsrückstand der Ätherextraktion wird sofort der Thiocarbaminatbehandlung unterworfen.

Maßgeblich für den Erfolg vor allem der nephelometrischen Bestimmung ist die völlige Abwesenheit von Eisen, das nicht nur restlos entfernt sein muß, sondern durch Verwendung eisenhaltiger Reagentien nicht wieder eingeschleppt werden darf.

Ebensowenig darf die Salzkonzentration in der Endlösung zu hoch werden, was durch unzweckmäßige Dosierung der Reagentien, vor allem der Salzsäure möglich sein kann. Sollte dies durch Unachtsamkeit geschehen sein, so bleibt zur Rettung der Bestimmung nur übrig ein Ansäuern der Endlösung mit Salzsäure auf 5,5 n, erneutes Ausschütteln des Galliumtrichlorids mit Äther und die Durchführung der Galliumbestimmung in dem Destillationsrückstand des Ätherextraktes.

Nochmals betont sei die Notwendigkeit der genauen Einstellung der Salzsäurekonzentration auf 5—6 n für die Ätherextraktion, da sowohl bei höherem als auch bei niederem Gehalt an HCl die Extrahierbarkeit des $GaCl_3$ schnell absinkt (E. H. Swift[10]).

Die Brauchbarkeit des vorgeschlagenen Arbeitsverfahrens zeigte sich, als ein der Aufschlußlösung von 1 g eines Bauxits entsprechendes Gemisch von 1 g $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, 4,4 g $AlCl_3 \cdot 6H_2O$, 1,9 mg $K_2Cr_2O_7$ und 2,0 mg Ammoniumvanadat mit Galliumlösung versetzt und aufgearbeitet wurde.

Bei je 3fach durchgeführten nephelometrischen Bestimmungen fanden sich anstatt der zugesetzten 20 bzw. 100 μg Gallium (entsprechend einem Gehalt von 2,0 bzw. $10 \cdot 10^{-3}$%) 24, 23 und 20 μg bzw. 94, 103 und 95 μg Gallium, also 2,0—2,3 und $2{,}4 \cdot 10^{-3}$% und 9,4—10,3 $\cdot 10^{-3}$%.

In der praktischen Analyse wird ein Aufschluß der in Salzsäure unlöslichen Proben erforderlich sein, der nach den üblichen Verfahren durchzuführen ist.

Für SiO_2-arme Bauxite, für Tonerde und ähnliche Stoffe hat sich die Schmelze mit der 4—5fachen Menge an Ätznatron im Eisen bzw. Nickeltiegel bei schwacher Rotglut bewährt, die den Vorteil bietet, daß von Anfang an die Hauptmenge des Eisens ohne Galliumverluste entfernt wird.

Bei stärker SiO_2-haltigem Material muß eine Abscheidung von SiO_2 durch Eindampfen der alkalischen Lösung der Schmelze mit Schwefelsäure vorgenommen werden, um Störungen der Galliumextraktion durch sich ausscheidende Kieselsäure auszuschließen.

Ebenso ist der Aufschluß durch Erhitzen mit konz. Schwefelsäure oder durch Pyrosulfatschmelze anwendbar.

Das gleiche gilt für den Aufschluß mit Flußsäure und Schwefelsäure, der in üblicher Weise zu erfolgen hätte. Etwa zurückbleibende geringe Fluoridmengen stören erwiesenermaßen die Bestimmung nicht.

Nicht anwendbar sind die gerade für Tonerde wirkungsvollen Aufschlüsse mit borsäurehaltigen Flußmitteln, da eine restlose Entfernung der Borsäure erforderlich ist und beim Eindampfen mit Schwefelsäure und Methylalkohol Galliumverluste in schwankender und oft erheblicher Menge beobachtet wurden.

Zusammenfassung

Gallium läßt sich quantitativ als Pyrrolidinthiocarbaminat neben Aluminium bestimmen. Für die Ermittlung von Mengen unter 0,2 mg

eignet sich die Bestimmung durch Trübungsmessung, für solche von mehr als 0,2 mg die gravimetrische Bestimmung.

Für die Bestimmung geringer Galliumgehalte ist eine der eigentlichen Bestimmung vorangehende Abtrennung erforderlich, die am einfachsten durch Extraktion mit Äther aus salzsaurer Lösung erfolgt.

Ein allgemein anwendbares Arbeitsverfahren zur Bestimmung geringer Galliumgehalte in Mineralien und technischen Produkten wird angegeben.

Literatur

[1] Bode, H.: diese Z. **142**, 414 (1954). — [2] Bode, H.: diese Z. **143**, 182 (1954). — [3] Fresenius, R., u. G. Jander: Handbuch der analyt. Chem. Teil 3, Bd. 3, Abschnitt Gallium. — [4] Gastinger, E.: diese Z. **126**, 373 (1943). — [5] Ginsberg, H.: Leichtmetallanalyse, S. 90 (W. de Gruyter u. Co. Berlin 1955). — [6] Gleu, K., u. R. Schwab: Angew. Chem. **62**, 320 (1950); vgl. diese Z. **134**, 37 (1951/52). — [7] Lacroix, S.: Anal. chim. Acta **2**, 167 (1948); vgl. diese Z. **131**, 53 (1950). — [8] Lundell, G. E. F.: Applied Inorg. Analysis. 2. Auflage, S. 487. — [9] Malissa, H., u. E. Schöffmann: Mikrochim. Acta **1955**, 187. — [10] Swift, E. H.: J. Amer. chem. Soc. **46**, 2375 (1924); vgl. diese Z. **66**, 466 (1925).

Prof. Dr. W. Geilmann, Mainz, Saarstraße 21

Arsenious Oxide — a Primary Standard for the Iodometric Estimation of Lead and Barium

By

B. R. Sant

(Eingegangen am 25. Juli 1955)

The quantitative precipitation of barium and lead as chromates and subsequent iodometric estimation of the chromic acid against standard sodium thiosulphate is well known[5–8, 10]. Earlier work from these Laboratories[3, 4] showed that arsenious oxide may substitute thiosulphate in iodometry under appropriate experimental conditions. The present paper refers therefore to the use of As_2O_3 as a primary standard in the volumetric determination of lead and barium.

Experimental

E. Merck's barium chloride and lead nitrate were used to prepare their aqueous solutions of desired strength. The respective metal content was checked by the gravimetric chromate procedure[11]. Arsenious oxide solution was prepared by dissolving an accurately weighed quantity of E. Merck's guaranteed sample according to Pierce and Haenisch[9].

The following procedure was adopted for the iodometric estimation of lead by standard As_2O_3:

To an aliquot volume of $Pb(NO_3)_2$ solution taken in a 400 ml. beaker, 10 ml. of N acetic acid and 1—2 g. of pure sodium acetate were added. The solution was

heated to boiling and the metal precipitated by running in a measured excess of standard $K_2Cr_2O_7$ solution. It was filtered over a sintered glass crucible and washed several times with water till free of excess dichromate. The precipitated $PbCrO_4$ was then dissolved carefully in hydrochloric acid (1:1) and the solution diluted to 250 ml. in a standard flask. The overall acidity of the solution was maintained at about 2 N. 50 ml. portion of this was taken in an Erlenmeyer flask, reduced with KI and the p_H of the system raised by introducing an excess of borax-boric acid buffer. The buffer solution contained 8 and 4% by weight of crystallised borax and pure boric acid respectively[2]. The free iodine was titrated with 0.1 N As_2O_3 solution to the usual starch end point. The volume of arsenious oxide thus required corresponds to the iodine liberated by chromic acid and hence the amount of lead is calculated in accordance with the following equations:

$$4\,PbCrO_4 + 8\,HCl \rightarrow 4\,PbCl_2 + 4\,H_2CrO_4 \qquad \text{(i)}$$

$$4\,H_2CrO_4 + 12\,KI + 24\,HCl \rightarrow 4\,CrCl_3 + 12\,KCl + 16\,H_2O + 6\,I_2 \qquad \text{(ii)}$$

$$6\,I_2 + 3\,As_2O_3 \rightarrow 3\,As_2O_5 + 12\,HI \qquad \text{(iii)}$$

Thus $4\,PbCrO_4 \cong 6\,I_2 \cong 3\,As_2O_3$, or, in other words, 1 ml. of 0.1 N As_2O_3 solution corresponds to 6,907 mg. of Pb. Thiosulphate titrations were also performed for comparison. A representative set of results is recorded in Table 1.

The precipitation of barium chromate was effected in presence of ammonium chloride and its iodometric estimation by standard As_2O_3 solution was carried out by the described experimental technique for lead. Since $4\,BaCrO_4 \cong 6\,I_2 \cong 3\,As_2O_3$, it follows that 1 ml. of 0.1 N As_2O_3 solution is equal to 4.578 mg. of Ba. A typical set of results is entered in Table 2 (p. 178) which also includes values obtained by the thiosulphate method.

Table 1

Expt. No.	Vol. of $Pb(NO_3)_2$ soln. (ml.)	Wt. of Pb from Grav. $PbCrO_4$ method (g.) X	Weight of Pb (g.)		Difference	
			By thiosulphate a	By As_2O_3 b	X — a	X — b
1.	10.0	0.02060	0.02062	0.02058	0.00002	0.00002
2.	20.0	0.04120	0.04124	0.04118	0.00004	0.00002
3.	5.0	0.1030	0.1031	0.1029	0.0001	0.0001
4.	7.0	0.1442	0.1443	0.1441	0.0001	0.0001
5.	10.0	0.2060	0.2062	0.2058	0.0002	0.0002
6.	12.0	0.2472	0.2475	0.2473	0.0003	0.0001
7.	15.0	0.3090	0.3081	0.3085	0.0009	0.0005
8.	17.0	0.3502	0.3505	0.3501	0.0003	0.0001
9.	20.0	0.4120	0.4124	0.4118	0.0004	0.0002
10.	25.0	0.5150	0.5154	0.5141	0.0004	0.0009

The reversible reaction between iodine and arsenious oxide, $As_2O_3 + 2\,I_2 + 2\,H_2O \rightleftarrows As_2O_5 + 4\,HI$, goes to completion when HI is removed as soon as it is formed[12]. This is usually accomplished by such buffers as Na_2HPO_4-NaH_2PO_4, $NaHCO_3$-CO_2, and $Na_2B_4O_7$-H_3BO_3 which maintain a p_H between 4 and 9. Free alkalies cause secondary reactions with iodine and are not recommended for this purpose. However, according to McAlpine[1], a p_H 11 may be reached without adversely affecting the results. In the present series of experiments addition of borax-boric acid buffer serves to regulate the p_H between 8 and 9 appropriate for the iodine-arsenite reaction. Whereas good results were also obtained with Na_2HPO_4-NaH_2PO_4, sodium

bicarbonate was found unsuitable for accurate work since the CO_2 evolved during the neutralisation of acid causes a partial loss of iodine. Data in Tables 1 and 2 show a close agreement between the values of lead and barium obtained by the standard procedure and the one employing arsenious oxide. The chief advantage of the present method is the use of As_2O_3 as a direct primary standard.

Further work on the estimation of silver, strontium and thallium on similar lines is still in progress.

Table 2

Expt. No.	Vol. of $BaCl_2$ soln. (ml.)	Wt. of Ba from $BaCrO_4$ method (g.) X	Weight of Ba (g.)		Difference	
			By thiosulphate a	By As_2O_3 b	X — a	X — b
1.	20.0	0.015616	0.01562	0.015625	0.000004	0.000009
2.	25.0	0.01952	0.01953	0.01951	0.00001	0.00001
3.	40.0	0.031232	0.03124	0.03125	0.000008	0.000018
4.	60.0	0.046848	0.04687	0.04686	0.000022	0.000012
5.	5.0	0.04879	0.04880	0.048775	0.00001	0.000015
6.	10.0	0.09758	0.09765	0.09755	0.00007	0.00003
7.	15.0	0.14637	0.14648	0.14655	0.00011	0.00018
8.	20.0	0.1952	0.1953	0.1951	0.0001	0.0001
9.	30.0	0.29274	0.2929	0.2931	0.00016	0.00036
10.	40.0	0.3904	0.3902	0.3904	0.0002	Nil

Summary

A volumetric method for the estimation of lead and barium, based on precipitation of the respective metal chromate and subsequent iodometric titration of the chromic acid against standard As_2O_3 solution in a suitably adjusted p_H range, is described. Estimation of Ag, Sr and Tl on similar lines is suggested.

The author is grateful to Professor S. S. Joshi for research facilities and interest in the work.

References

[1] McAlpine, R.K.: J. chem. Educat. **26**, 362 (1949); cf. Z. analyt. Chem. **130**, 365 (1949/50). — [2] Chapin, R. M.: J. Amer. chem. Soc. **41**, 351 (1919); cf. Z. analyt. Chem. **65**, 462 (1924/25). — [3] Deshmukh, G. S., and B. R. Sant: Analyst (London) **77**, 272 (1952); cf. Z. analyt. Chem. **138**, 277 (1953). — [4] Deshmukh, G. S., and B. R. Sant: J. Indian chem. Soc. **29**, 543 (1952); cf. Z. analyt. Chem. **140**, 69 (1953). — [5] Fairhall, L. T., and R. G. Keenan: J. Amer. chem. Soc. **63**, 3076 (1941). — [6] Kolthoff, I. M.: Pharmac. Weekbl. **57**, 934, 972 (1920). — [7] Kolthoff, I. M.: Volumetric Analysis, Vol. II, p. 418. New York: J. Wiley & Sons 1929. — [8] Oddo, B., and A. Beretta: Gazz. chim. ital. **39 I**, 671 (1909); cf. Z. analyt. Chem. **50**, 188 (1911). — [9] Pierce, W. C., and E. L. Haenisch: Quantitative Analysis, p. 242. New York: J. Wiley & Sons 1948. — [10] Skrabal, A., and L. Neustadtl: Z. analyt. Chem. **44**, 742 (1905). — [11] Vogel, A. I.: A Text Book of Quantitative Inorganic Analysis, p. 502, 565. London: Longmans, Green & Co. 1948. — [12] Washburn, E. W.: J. Amer. chem. Soc. **30**, 31 (1908).

Dr. B. R. Sant, M. Sc., Ph. D., Department of Chemistry, Banaras Hindu University, Banaras (India)

Gravimetric Estimation of Uranium as Oxinate using Complexone as a Masking Agent

By

R. N. Sen Sarma* and A. K. Mallik**

(Eingegangen am 2. September 1955)

In continuation of our work[2] uranium has been estimated as oxinate using complexone (disodium salt of ethylenediamine tetraacetic acid) as masking agent,

1. in presence of rare earths, Th, and Zr in different quantities when present together,

2. in presence of these three metals and also P_2O_5,

3. in presence of vanadium in acid solution by taking help of the fact that vanadates when boiled with complexone in mild acid solution, are reduced to quadrivalent state, and form a stable complex with complexone[1].

Experimental

Reagents and standard solutions. Chemicals used were all of analytical grade.

Reagents: (a) 10% solution of complexone in water, (b) 4% solution of oxine in pure alcohol, (c) 20% solution of ammonium acetate, (d) 1 : 1 acetic acid, (e) ammonia solution about 4 N prepared by passing ammonia gas in cold water, (f) 0.01% oxine solution (1 ml. of 4% solution per 400 ml. of water).

Standard solutions. Nitrates of U, Th, R. E. (rare earths) ammonium phosphate and ammonium vanadate.

Standardization of uranium solution: Uranium solution was standardized according to procedure previously described[2] and checked by ammonium diuranate method.

I. Separation of Uranium from Th, R.E. and Zr present together

A measured portion of standard uranium solution was mixed with measured amount of different interfering elements, 10 ml. of complexone solution was added and neutralised with ammonia to yellow colour of methyl red. Then 1.1 ml. of 1 : 1 acetic acid and 25 ml. of ammonium acetate solution were added, diluted to 150 — 175 ml. and heated to 70° C. 5 ml. of oxine solution was next added dropwise with constant stirring to precipitate uranium. When Zr present in sufficient quantity, 1 ml. of oxine solution excess was added after precipitation began[2] (experiment 2, 3 and 8, Table 1). The beaker was then cooled in a bath of water at room temperature (30° C), the solution being stirred occasionally and when the solution cooled to room temperature, the precipitate was filtered through sintered glass crucible (Pyrex no. 3 or 4), washed with warm 0.01% oxine solution, dried at 110° C for one hour and weighed.

* Inorganic Chemistry Laboratory, College of Engineering and Technology, Calcutta (India).

** Central Laboratory, Calcutta Corporation, Calcutta (India).

Table 1

No.	U taken in mg.	Metals taken in mg.			Oxine soln. added in ml.	Wt. of Uranyl oxinate in mg.	U found in mg.	Error in mg. of U
		Th	R.E.	Zr				
1	34.27	50	50	0	5.0	101.0	34.20	— 0.07
2	37.79	33	33	33	5.2	111.5	37.76	— 0.03
3	37.79	50	50	50	6.0	111.5	37.76	— 0.03
4	34.27	100	10	10	5.0	101.4	34.34	+ 0.07
5	37.79	100	10	10	5.0	111.5	37.76	— 0.03
6	34.27	10	100	10	5.0	101.6	34.41	+ 0.14
7	37.79	10	100	10	5.0	111.5	37.76	— 0.03
8	37.79	10	10	100	8.1	112.1	37.96	+ 0.17

II. Separation of Uranium from Th, R.E. and Phosphate present together

A measured portion of uranium solution was taken and to this added successively a measured amount of different interfering metals, sufficient conc. pure sulfuric acid (usually 2 ml.), measured amount of P_2O_5, distilled water to make the volume 125 ml, complexone 10 ml. and oxine solution 7.5 ml. The solution was then heated to about 70°C, neutralised with ammonia (to yellow colour of thymol blue) and then 25 ml. ammonium acetate solution were slowly added with constant stirring. Subsequent procedure was same the as described in previous separation.

Table 2

No.	U taken in mg.	Metals taken in mg.		P_2O_5 added in mg.	Wt. of Uranyl oxinate in mg.	U found in mg.	Error in mg of U
		Th	R.E.				
1	34.27	100	—	100	101.7	34.43	+ 0.16
2	37.79	100	10	100	111.9	37.88	+ 0.09
3	34.27	—	50	70	102.5	34.70	+ 0.43
4	37.79	—	50	40	111.8	37.85	+ 0.06
5	37.79	—	40	100	112.5	38.10	+ 0.31
6	37.79	—	30	100	112.1	37.96	+ 0.17
		Zr					
7	34.27	10		10	103.5	35.04	+ 0.77

It is found that uranium can be estimated when present with a considerable amount of Th and P_2O_5 (100 mg. each) in a simple operation. In presence of R. E. and P_2O_5, uranium can be estimated when present with 100 mg. of P_2O_5 and not more than 30 mg. of R. E. (results 5 and 6, Table 2). Uranium cannot be estimated however by this method when present with Zr and P_2O_5 together (result 7, Table 2).

III. Separation of Uranium from Vanadate

Measured amount of standard uranium solution was taken, vanadate solution containing sufficient HNO_3 to prevent precipitation added, neutralised with ammonia to just precipitation and then 0.4—0.5 ml. of pure conc. hydrochloric acid added, volume made to about 75 ml., complexone 10 ml. added and boiled gently for 10—12 minutes whereby the solution turns clear blue. After neutralisation with ammonia (methyl red indicator) 1.1 ml. of 1 : 1 acetic acid and 25 ml. of ammonium

acetate solution were added, volume made to 150—175 ml., heated to about 70°C and then 5 ml. of oxine solution was added dropwise. Subsequent procedure was the same as in previous separation (Table 3).

Table 3

No.	U taken in mg.	V_2O_5 added in mg.	Wt. of Uranyl oxinate in mg.	U found in mg.	Error in mg. of U
1	34.27	50	101.4	34.34	+ 0.07
2	34.27	75	101.3	34.30	+ 0.03
3	37.79	75	111.6	37.79	± 0.00
4	37.79	100	111.8	37.85	+ 0.06

Summary

The scope of complexone (disodium salt of ethylenediamine tetra-acetic acid) as masking agent has been further extended. Uranium is estimated as oxinate in presence of Th, R. E. and Zr. Uranium is also estimated in presence of 100 mg. of Th, and 30 mg. of R. E. respectively in presence of 100 mg. of P_2O_5. Uranium has been separated from V_2O_5 by reducing the latter in mild acid solution with complexone itself.

Acknowledgement: The authors wish to express their sincere thanks to M/s. Bersworth Chemical Co. (U.S.A.) for free sample of complexone.

References

[1] Malínek, M.: Chem. Listy **48**, 38 (1954); cf. Z. analyt. Chem. **144**, 42 (1955). — [2] Sen Sarma, R. N., and A. K. Mallik: Anal. chim. Acta (Amsterdam), **12**, 329 (1955).

Ajit Kumar Mallik, Central Laboratory, Calcutta Corporation, Calcutta (India)

Aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg

Zur Papyrographie von Carbonamiden

Von

Helmut Zahn und Erhard Rexroth

Mit 1 Textabbildung

(Eingegangen am 29. Juli 1955)

Zum Nachweis von primären und sekundären Aminen, Aminosäuren und Peptiden auf Papyrogrammen hat sich Ninhydrin infolge seiner Empfindlichkeit und leichten Handhabung als Farbreagens überall eingeführt. Ninhydrin reagiert jedoch nur mit freien Aminogruppen. Außerdem werden die Färbungen bei höheren Peptiden zu schwach. Es bedeutete daher einen großen Fortschritt, als es gelang, Carbonamide auf dem Papier in Chloramide zu überführen und mit Kaliumjodid-Stärke anzufärben[6].

Damit war ein direkter Nachweis der Amidgruppe — CONH — möglich und eine Methode gefunden, acylierte Aminosäuren, Peptide, Cyclopeptide und Polyamide wie Perlon und Nylon auf dem Papier sichtbar zu machen. Die Methode, die im Einzelfall gute Ergebnisse zeigte — sie wurde an Polyamiden und Polyurethanen erprobt — wies bei allgemeiner Anwendung eine Vielzahl von Störungen auf. In der Folgezeit wurden in der Literatur von verschiedener Seite Verbesserungen der einzelnen Stufen der Chlormethode angegeben, die sich zu einer einfachen und allgemein anwendbaren Arbeitsvorschrift kombinieren ließen.

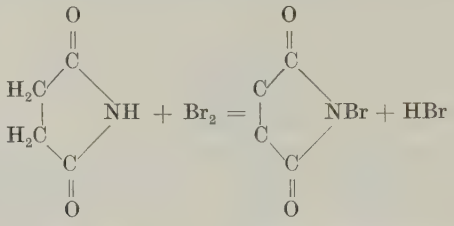
Es soll zunächst ein kurzer Überblick über die Entwicklung des Verfahrens gegeben werden:

Die Amidgruppe — CONH — läßt sich durch elementares Chlor oder durch Hypochlorit in die N-Chlorverbindung — CONCl — überführen.

$$\text{R-CONH-R}^- + \text{Cl}_2 = \text{-R-CONCl-R}^- + \text{HCl}$$

$$\text{R-CONH-R}^- + \text{HOCl} = \text{R-CONCl} + \text{H}_2\text{O}$$

Allgemein bekannt ist die analoge Reaktion:



Halogenamide sind demnach als Amide der unterhalogenigen Säuren aufzufassen und reagieren als Oxydationsmittel. In saurer Lösung (ln) oxydieren Chloramide Methylenweiß zu Methylenblau (E_{HO} 0,52) Kaliumjodid zu Jod (E_{HO} 0,53), während Diphenylamin (E_{HO} 0,76) nicht mehr oxydiert wird.

In dem zuerst beschriebenen Nachweisverfahren[6] badete man die Polyamid-Papyrogramme zur Überführung der Amide in die Chloramide mit einer Hypochloritlösung und entwickelte mit einer wäßrigen Lösung von Kaliumjodid-Stärke. Ein Jahr später publizierte Rydon u. Smith[3] eine Methode zum Nachweis von Peptiden, die auf dem gleichen Prinzip der Chlorierung von Amidgruppen beruhte. Die englischen Autoren behandelten die Papyrogramme mit Chlor*gas*, was gegenüber unserer ersten Arbeitsweise den Vorteil bietet, daß auch leicht wasserlösliche Verbindungen noch nachgewiesen werden können. Auch die zweite Stufe des Verfahrens, die Reduktion des Chloramids, wurde verschiedentlich verbessert. Wäßrige Kaliumjodid-Stärkelösungen ergeben sehr wenig scharf begrenzte Flecken, die sich sofort stark vergrößern. Löst man Kaliumjodid jedoch in Aceton, so lassen sich diese Mängel beheben[5]. Man erhält scharf begrenzte gelbe Anfärbungen, die unter der Fluorescenzlampe

schwarz erscheinen. Auf die Jodstärkereaktion verzichten Reindel u. Hoppe[2]. Sie baden mit einer essigsauren Lösung von o-Tolidin oder Benzidin unter Zusatz von Kaliumjodid. Diese aromatischen Diamine werden von Chloramiden zu blauen chinoiden Farbstoffen oxydiert.

Die völlige Entfernung des auf dem Papier haftenden überschüssigen Chlors bereitete große Schwierigkeiten. Baden mit Wasser[6], Liegenlassen an der Luft[3], 10 min lange Einwirkung eines kalten Luftstromes — Föhn[5] —, Chlorierung von alkoholfeuchtem Papier[2] oder kurzes Eintauchen in NH_3-Gas[4] wurden empfohlen.

Nach Reindel u. Hoppe ist auch die Beschaffenheit und Konzentration des Chlorgases für eine einwandfreie Entwicklung wesentlich. Diese Autoren chlorieren die Papyrogramme auf einem Glasrost in einem geschlossenen Gefäß mit Chlorgas, das durch Einwirkung einer genau dosierten Menge Salzsäure auf Kaliumpermanganat entwickelt wird.

Bei unseren Untersuchungen hat sich folgende sehr einfache Arbeitsweise bewährt.

Chlorieren

Zwei hohe Exsiccatoren oder zwei mit einer Glasplatte verschlossene Chromatographiertöpfe versieht man mit Einleitungs- und Ableitungsrohr. Den einen Exsiccator füllt man aus einer Cl_2-Bombe mit Chlorgas, das mit H_2SO_4 und $KMnO_4$ gewaschen ist, den anderen mit Ammoniakgas, das durch ein vorgeschaltetes Rohr mit Glaswolle gereinigt wird.

Das vom Lösungsmittel sorgfältig befreite Papyrogramm bringt man in den ersten Gaseinleitungstopf und läßt einen langsamen Chlorstrom (2 Blasen/sec) hindurchströmen. Nach beendeter Chlorierung überführt man das Papyrogramm in den zweiten Topf, der mit Ammoniak gefüllt ist. Die Dauer der Chlor- und Ammoniakeinwirkung ist von den einzelnen Verbindungen und den zur Chromatographie verwandten Lösungsmitteln, die stets noch in Spuren auf dem Papier haften, abhängig.

Man kann Chlor bis zu ½ Std einwirken lassen. Der Nachweis wird bei längerem Chlorieren in manchen Fällen empfindlicher. Meist genügen jedoch 5—10 min. Die Ammoniakeinwirkung darf im allgemeinen nur 3—10 sec betragen, da Ammoniak Halogenamide sehr rasch zerstört. Um den richtigen Zeitpunkt zu ermitteln, nimmt man das Papyrogramm schon nach 2—3 sec heraus, entwickelt einen kleinen Randstreifen, um die Untergrundfärbung festzustellen. Ist diese zu stark, wiederholt man die NH_3-Behandlung so oft, bis das Papier gerade keine Blautönung mehr aufweist. Man kann die Halogenierung auch mit Bromdampf ausführen. Mit einigen Tropfen flüssigem Brom wird in dem Exsiccator eine geeignete Bromatmosphäre erzielt. Das cyclische Hexamethylen-adipinamid ($C_{12}H_{26}O_2N_2$; Fp. 253° C) reagierte auf dem Papyrogramm besser mit Brom als mit Chlor.

Entwickeln. Man stellt 1 Liter einer kaltgesättigten Lösung von o-Tolidin her und mischt diese mit 1 Liter einer wäßrigen 0,05 n KJ-Lösung. Mit diesem Gemisch badet man die Chromatogramme, wäscht einmal mit Wasser und umrandet die blauen Flecken auf dem noch feuchten Papyrogramm mit einem Kopierstift. Beim Trocknen verblassen die Flecken, schwache Färbungen sind dann nicht mehr erkennbar. Erhält man gelbe Flecken, war die Lösung zu sauer und enthielt zu wenig o-Tolidin. Der günstigste p_H-Wert liegt bei p_H 5—6.

Zum Nachweis sehr wasserlöslicher Verbindungen ist es zweckmäßig, mit einer gesättigten Lösung von KJ in Aceton zu baden oder zu besprühen.

Papyrographische Trennung cycl. Amide der ε-Aminocapronsäure

Lösungsmittel: Pyridin—Wasser (7:3). — Papier: Sch. & Sch. 2043b. — Absteigend: 20 Std. — Halogenierung: 10 min Cl_2; 1 min NH_3 — Entwickler: o-Tolidin/KJ.

Abb. 1. *Papyrographische Trennung cyclischer Amide der ε-Aminocapronsäure.* *I* Caprolactam, *II* Cycl. Dimeres der ε-Aminocapronsäure, *III* Cycl. Amid der ε-Aminocapronsäure (Trimeres?), Fp 251° C, *IV* Cycl. Amid der ε-Aminocapronsäure (Tetrameres?), Fp 257° C, *V* Caprolactam, cycl. Dimeres, cycl. Amid, Fp 257° C (Tetrameres?)

Die Verbindungen werden in einem Gemisch von Isopropanol—Methanol—Wasser (1:1:1) gelöst und es werden jeweils 2 × 2 μl einer 1%igen Lösung auf das Papier aufgetragen. Die Ergebnisse sind in Abb.1 wiedergegeben.

Anwendungsbereich

Die Methode gestattet den Nachweis von Aminen, Iminen, Aminosäuren, Lactamen, linearen und cyclischen Peptiden und deren N-Acylderivaten, sofern die Amidgruppe noch ein Wasserstoffatom enthält. Entwickelt man die Papyrogramme zuerst mit Ninhydrin und dann mit Chlor-Tolidin — die Empfindlichkeit wird hierdurch kaum beeinträchtigt —, so hat man die Möglichkeit, auf demselben Papyrogramm Aminosäuren und Peptide mit freier Aminogruppe von Cyclopeptiden und acylierten Aminosäuren und Peptiden zu unterscheiden. Auf diese Weise gelingt auch die Unterscheidung von höheren und niederen Peptiden. Die ersten sprechen mit der Chlormethode, die letzten mit Ninhydrin besser an.

Auch Polyamide, wie Nylon und Perlon, sowie Polyurethane reagieren. Man kann so verschiedene Textilfasern unterscheiden:

Vom Farbstoff befreite Orlon-, Perlon- und Cuprama-Garne werden 2—3 min in einer Chloratmosphäre, dann 3—4 sec in NH_3-Gas gebracht und, wie oben beschrieben, mit o-Tolidin/KJ entwickelt.

Perlon (Polycaprolactam): Färbt sich schmutzig grünblau; die Färbung bleibt nach dem Auswaschen mit Wasser bestehen.

Orlon (Polyacrylnitril): Bleibt ungefärbt.

Cuprama (Kupferzellwolle): Färbt sich blau; die Färbung ist durch H_2O leicht auswaschbar.

Die Entwicklung des Verfahrens ist noch nicht abgeschlossen. Versuche, die Chloramidreaktion zum Nachweis von Nitrilen, Alkoholen und organischen Säuren anzuwenden, sind noch im Gange. Nitrile reagieren mit Formaldehyd zu Amiden. Alkohole und organische Säuren lassen sich mit Isocyanaten zu Urethanen und Amiden umsetzen, die durch das Chlorverfahren erfaßbar sind.

Beispiele

Chromatographiergemisch	nachgewiesen	Dauer der Chloreinwirkung	Dauer der NH_3-Einwirkung
sek. Butanol—Ameisensäure—Wasser (75 : 15 : 10)	Aminosäuren Peptide	5 min	5—10 sec
	Lactam des Oxylysins	30 min	10 sec
sym. Collidin — 2,6-Lutidin (1:1), gesättigt mit Wasser bei Zimmertemperatur	lineare Oligamide der ε-Aminocapronsäure	3 min	10—20 sec
Pyridin—Wasser (70 : 30)	cyclische Amide der ε-Aminocapronsäure	10 min	1 min
Phenol—Wasser* (80 : 20)	cyclische Oligamide der Aminocapronsäure	10—15 min	—
Phenol—Wasser (80:20)	lineare Oligamide der ε-Aminocapronsäure	2 min	10—20 sec

* Phenol muß vollständig entfernt sein (2—3 Tage Hängenlassen an der Luft oder 24 Std Trocknen bei 50° C im Chromatographiertrockenschrank), sonst werden keine brauchbaren Ergebnisse erzielt.

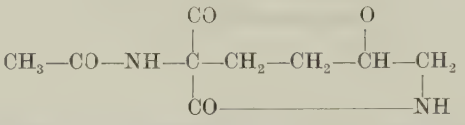
Tabelle 1. *R_f-Werte linearer und cyclischer Amide der ε-Aminocapronsäure*
Sch.-Sch.-Papier 2043 b absteigend

Verbindung	Fp °C	Chromatographiergemisch		
		Pyridin—Wasser 70:30	sek.-Butanol—Ameisensäure—Wasser 75:15:10	Phenol—Wasser 80:20
Caprolactam	67—68	0,79	0,8—0,9	0,9—1
Cycl. Dimeres der ε-Aminocapronsäure	347—348	0,82	0,8—0,9	0,9—1
Cycl. Amid der ε-Aminocapronsäure (Trimeres?)	251	0,86	0,8—0,9	0,9—1
Cycl. Amid der ε-Aminocapronsäure (Tetrameres?)	257	0,88	0,8—0,9	0,9—1
ε-Aminocapronsäure	202	0,47	0,46	
lin. Dimeres	201	0,81	0,55	
lin. Trimeres	203	0,89	0,70	
lin. Tetrameres	201	0,91	0,76	

Anhang

Untersuchte Verbindungen

1. N-α-Acetyl-α-carboxy-oxylysin-δ-lacton-ε-lactam



Fp 265° C, dargestellt aus α-Acetamino-α-[3-oxy-4-nitro-n-butyl]-malonsäurediäthylester und Wasserstoff mit Raney-Nickel als Katalysator (von L. Zürn, Dipl.-Arbeit, Heidelberg 1955). R_f-Wert in sek.-Butanol—Ameisensäure—Wasser (75:15:10), aufst. 0,62. Nachweis: Chlormethode.

2. Cyclisches Amid aus Hexamethylendiamin und Adipinsäure ($C_{12}H_{26}O_2N_2$). Fp. 253° C, mit Äther aus Nylonfasern extrahiert (von Dr. Pedro Mirò, Heidelberg, Februar 1955). R_f-Wert in SBA 0,93; Methyläthylketon—Pyridin—Wasser (70:15:15), R_f 0,7. Nachweis: Brom/o-Tolidin/KJ.

3. Cyclische Amide der ε-Aminocapronsäure von E. Rexroth, unveröffentlichte Versuche 1954.

a) Cyclisches Diamid der ε-Aminocapronsäure $(C_6H_{11}NO)_2$. Fp 347—348° C, isoliert aus wäßrigen Extrakten von Polycaprolactam, durch Umkristallisation mit Salzsäure oder durch Vakuumsublimation.

b) Cyclisches Diamid der ε-Aminocapronsäure, Fp 347 -348° C, dargestellt aus ε-Amino-caproyl-ε-aminocapronsäure, Chlorameisensäureäthylester und Tri-n-butylamin nach der Methode von R. A. Boissonnas[1], mit 3a identisch.

c) Cyclisches Amid der ε-Aminocapronsäure $(C_6H_{11}NO)_x$, vermutlich Trimeres, isoliert aus wäßrigen Extrakten von Polycaprolactam. Wasserlöslichste Fraktion durch Kurzwegdestillation im Hochvakuum gereinigt. Fp 251° C.

d) Cyclisches Amid der ε-Aminocapronsäure $(C_6H_{11}NO)_x$, vermutlich Tetrameres, isoliert aus wäßrigen Extrakten von Polycaprolactam, durch Umkristallisation mit Salzsäure und Ausfällen mit Natriumsulfat oder durch Kurzwegdestillation im Hochvakuum bei 260° C und 0,01 mm Hg. Fp 257° C.

e) Lineare Oligamide der ε-Aminocapronsäure, dargestellt von n = 2 bis n = 4 nach einem verbesserten Verfahren der von R. Dippelhofer — Dissertation Mainz 1951 — angegebenen Darstellungsmethoden.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft Bad Godesberg, sowie dem Landesgewerbeamt Baden-Württemberg, Stuttgart, für die Unterstützung der vorliegenden Arbeit.

Literatur

[1] Boissonnas, R. A.: Helv. chim. Acta **35**, 2229 (1952). — [2] Reindel, F., u. W. Hoppe: Naturwissenschaften **40**, 221 (1953); Chem. Ber. **87**, 1103 (1954); vgl. diese Z. **148**, 133 (1955). — [3] Rydon, H. N., and P. W. G. Smith: Nature (London). **169**, 922 (1952). — [4] Wieland, Th., u. K. Dose: Angew. Chem. **66**, 781 (1954). — [5] Zahn, H., u. E. Rexroth: Memoria Conferencia International de la Technic Textil, S. 274 (Vortrag). Barcelona 1954. — [6] Zahn, H., u. H. Wolf: Melliand Textilber. **32**, 317 (1951).

Prof. Dr.-Ing. Helmut Zahn, Heidelberg, Mönchhofstr. 26

Aus dem staatlichen agrikulturchemischen Laboratorium, Helsinki, Finnland

Über die Rohfaserbestimmung. V

Von

VILJO P. HIRSJÄRVI

(Eingegangen am 5. September 1955)

In meiner Eigenschaft als Referent des Nordischen Methodik-Kommittees für Lebensmittel wurde ich veranlaßt, nach einem geeigneten Verfahren zur Bestimmung des Rohfasergehalts in Getreide und Getreideprodukten zu suchen. Weil dieses Verfahren Werte zu ergeben hatte, die eine möglichst gute Übereinstimmung mit den nach dem Weender Verfahren erzielten aufwiesen, führte ich auf Grund der Resultate meiner früheren Bestimmungsversuche der Rohfaser[2, 3] einschlägige Versuche auch mit Getreideprodukten aus, und zwar nach dem Weender Verfahren in dessen vom Verband landwirtschaftlicher Versuchsstationen im Deutschen Reich im Jahr 1919 angenommenen Form (nachstehend als das Verfahren I bezeichnet)[5, 7], nach demselben Verfahren, aber mit Glaswollestopfen und Filtrierrohr beim Filtrieren (II, vgl. [8]), nach der von mir entwickelten Modifikation des Verfahrens von PURANEN und TOMULA, die von dem früher veröffentlichten[3] nur dadurch abwich, daß die Rohfaser vor ihrer Verbrennung statt 1½ Std bei 105° C 1 Std lang bei 130° C getrocknet wurde (III), sowie endlich noch nach den Verfahren von HAMPEL[1] (IV) und VAN DE KAMER u. VAN GINKEL[4] (V), die gleichfalls wert schienen, berücksichtigt zu werden (vgl. [6]). In sämtlichen Versuchen erfolgte die Zerkleinerung des Materials in der von VAN DE KAMER und VAN GINKEL angegebenen Weise so, daß die Korngröße weniger als 0,8 bis 0,5 mm betrug. Die in Tab. 1 (S. 188/9) wiedergegebenen Versuchsresultate sind auf die Trockensubstanz des ursprünglichen Materials bezogen, auch im Falle der Entfettung vor der Rohfaserbestimmung. Zur Gewinnung eines klareren Bildes vom Versuchsmaterial sind in der Tabelle auch die auf die Trockensubstanz bezogenen Werte für Asche und Rohfett mitgeteilt.

Die Versuchsresultate erweisen, daß die nach sämtlichen Verfahren erzielten Parallelwerte, sofern man von einigen Ausnahmen bei den Verfahren IV und V absieht, als gut zu betrachten sind. Infolge des geringen Wertes der Rohfaser war indessen das durchschnittliche Fehlerprozent, zumal beim Arbeiten nach den eben genannten Verfahren IV und V, oft zu groß[3]. Auch die Reproduzierbarkeit der nach diesen beiden Verfahren erzielten Resultate war erheblich schwächer als bei den Verfahren I und II. Besonders gilt dies für das Verfahren V, bei dem die Ergebnisse außerdem, trotz genauer Befolgung der in den Arbeits-

Tabelle 1. Wenn nicht anders angegeben,

Nr.	Probe	Asche-Prozent	Fett-Prozent	I. Weender Verfahren					II. Weender Verfahren mit Glaswollefiltrierung			
				Rohfaser-Prozent			Durchschnittl. Fehler-Prozent	Dauer der 1. Filtrierung Std	Rohfaser-Prozent			Durchschnittl. Fehler-Prozent
				Parallelwerte		Mittelwert			Parallelwerte		Mittelwert	
1	Hafermehl . . .	3,9	6,5	13,00	12,91	12,96	0,7	1/3	12,72	12,57	12,65	1,2
1a	Hafermehl . . .	3,9	—	12,91	12,88	12,90	0,2	—	12,91	12,83	12,87	0,6
2	Hafermehl . . .	2,3	8,1	1,48	1,39	1,44	6,3	1 1/4	1,27	1,22	1,25	4,0
2a	Hafermehl . . .	2,3	—	1,53	1,50	1,52	2,0	4	1,43	1,42	1,43	0,7
3	Haferflocken. . .	2,1	7,6	1,23	1,19	1,21	3,3	1	1,17	1,17	1,17	0,0
3a	Haferflocken. . .	2,1	—	1,39	1,33	1,36	4,4	1	1,16	1,16	1,16	0,0
4	Gerstenmehl . .	2,4	1,9	5,13	5,07	5,10	1,2	—	5,07	5,02	5,05	1,0
5	Gerstenmehl . .	2,1	2,2	1,94	1,93	1,94	0,5	2	1,96	1,89	1,93	3,6
6	Weizenmehl . . .	1,9	1,9	2,35	2,31	2,33	1,7	4	2,25	2,24	2,25	0,4
7	Weizenmehl . . .	1,0	1,3	0,57	0,57	0,57	0,0	1/3	0,27	0,27	0,27	0,0
8	Weizenkeime . .	5,7	10,1	3,06	3,01	3,04	1,6	3	2,83	2,77	2,80	2,1
9	Weizenkeime . .	5,9	—	4,60	4,57	4,59	0,7	8	4,03	4,03	4,03	0,0
10	Roggenmehl . .	2,2	2,3	2,50	2,48	2,49	0,8	1/3	2,31	2,26	2,29	2,2
11	Roggenmehl . .	0,9	1,5	0,91	0,85	0,88	6,8	—	0,60	0,59	0,60	1,7
12	Maismehl	1,5	4,2	2,56	2,53	2,55	1,2	—	2,55	2,55	2,55	0,0
13	Buchweizengraupen	2,3	2,8	1,12	1,11	1,12	0,9	1/3	1,21	1,19	1,20	1,7
14	Hirse	1,3	3,4	0,91	0,91	0,91	0,0	—	0,87	0,84	0,86	3,5
15	Reisgraupen . .	0,8	0,9	0,52	0,52	0,52	0,0	—	0,35	0,33	0,34	5,9

vorschriften angegebenen Variationsgrenzen, oft nicht wenig von der Menge des benutzten Materials abhängig waren. Das Verfahren III ergab im allgemeinen befriedigend reproduzierbare Werte (vgl. [3]). Die nach dem Verfahren IV erzielten Werte lagen oft deutlich niedriger als die nach den anderen Verfahren gefundenen. Das Weender Verfahren ergab im allgemeinen die höchsten Werte. In einigen Fällen wurden jedoch nach dem Verfahren V höhere als nach den anderen Verfahren erzielt. Vorherige Entfettung hatte nur im Falle der Rohfaserbestimmung aus Hafermehl nach den Verfahren IV und V einen entscheidenden Einfluß auf die Versuchsergebnisse.

Tab. 2 (S. 190) enthält eine Übersicht über die gegenseitige Differenz der nach den eben erörterten Verfahren gefundenen Mittelwerte. Bei den Verfahren II und III wichen die Analysenergebnisse nur in 11% und 17% der Fälle um mehr als 0,30% von den beim Weender Verfahren gefundenen Rohfaserwerten ab. Für die Verfahren IV und V dagegen ergaben sich entsprechend die Werte 78% und 33%. Aus irgendeinem Grunde zeigten die nach dem Verfahren von Hampel gefundenen Werte keine so gute Übereinstimmung mit den nach dem Weender Verfahren gefundenen, wie gemäß der Arbeit von Hampel[1] zu erwarten gewesen wäre. Leider habe ich im Schrifttum keine entsprechenden vergleichenden Versuche

beträgt Filtrierdauer 3—5 min

III. Neues Verfahren				IV. Verfahren von Hampel				V. Verfahren von van de Kamer und van Ginkel				
Rohfaser-Prozent			Durchschnittl. Fehler-Prozent	Rohfaser-Prozent			Durchschnittl. Fehler-Prozent	Rohfaser-Prozent			Durchschnittl. Fehler-Prozent	Menge der zu analysierenden Substanz g
Parallelwerte		Mittelwert		Parallelwerte		Mittelwert		Parallelwerte		Mittelwert		
12,70	12,59	12,65	0,9	13,15	13,06	13,11	0,7	13,11	13,11	13,11	0,0	1
12,52	12,44	12,48	0,6	12,75	12,50	12,63	2,0	11,91	11,75	11,83	1,4	1
1,33	1,29	1,31	3,1	1,04	0,92	0,98	12,2	2,79	2,76	2,78	1,1	1,5
1,42	1,40	1,41	1,4	1,11	1,03	1,07	7,5	1,59	1,53	1,56	3,8	1,5
1,15	1,14	1,15	0,9	0,82	0,82	0,82	0,0	1,29	1,22	1,26	5,6	1,5
1,15	1,11	1,13	3,5	0,89	0,85	0,87	4,6	1,17	1,15	1,16	1,7	1
5,20	5,10	5,15	1,9	4,18	4,09	4,14	2,2	4,93	4,85	4,89	1,6	1
1,95	1,89	1,92	3,1	1,44	1,43	1,44	0,7	1,93	1,85	1,89	4,2	7
2,21	2,21	2,21	0,0	1,94	1,87	1,91	3,7	2,31	2,29	2,30	0,9	7
0,29	0,28	0,29	3,5	0,12	0,12	0,12	0,0	0,26	0,23	0,25	12,0	5
2,90	2,83	2,87	2,4	2,89	2,74	2,82	5,3	3,95	3,41	3,68	14,7	5
3,91	3,87	3,89	1,0	3,54	3,38	3,46	4,6	4,87	4,68	4,78	4,0	2
2,23	2,21	2,22	0,9	1,92	1,84	1,88	4,3	2,44	2,42	2,43	0,8	7
0,66	0,66	0,66	0,0	0,18	0,15	0,17	17,6	0,44	0,44	0,44	0,0	3
2,41	2,38	2,40	1,3	2,05	1,97	2,01	4,0	2,63	2,60	2,62	1,2	6
1,20	1,20	1,20	0,0	0,64	0,57	0,61	11,5	2,16	2,14	2,15	0,9	1
0,87	0,86	0,87	1,2	0,46	0,41	0,44	11,4	0,66	0,59	0,63	11,1	2
0,32	0,32	0,32	0,0	0,42	0,41	0,42	2,4	0,31	0,30	0,31	3,2	5

veröffentlicht gesehen. Gründet man den Vergleich auf das modifizierte Weender Verfahren (II), was angesichts der sich beim Weender Verfahren ergebenden Schwierigkeiten beim Filtrieren als richtiger zu erachten ist[3], so lauten die den obigen entsprechenden Werte für die Verfahren III, IV und V: 6%, 72% und 33%.

Von den geprüften Verfahren eignen sich für serienweises Arbeiten nur das modifizierte Weender Verfahren und das modifizierte Verfahren von Puranen u. Tomula. Als Nachteil haftet dem Weender Verfahren auch in betreff der meisten Getreideprodukte der träge Verlauf der ersten Filtrierung an. Bei den beiden vorgenannten Verfahren überstieg dagegen die Dauer der ersten Filtrierung nie 5 min. Im Vergleich zum modifizierten Weender Verfahren stellt sich das modifizierte Verfahren von Puranen sowie von Tomula insofern vorteilhafter, als die geringere Anzahl der Arbeitsphasen ein rascheres Arbeiten erlaubt. Die Schnellverfahren von Hampel sowie von van de Kamer und van Ginkel umfassen mehrere kurze Arbeitsphasen und eignen sich deshalb nicht ebenso gut für ein Serienarbeiten. Im ersteren nimmt überdies die Beseitigung der Chloridreste durch Waschen eine so lange Zeit in Anspruch, daß das genannte Verfahren wohl schwerlich den Namen eines Schnellverfahrens verdient. Wird die Probe vor der Bestimmung bei 105° C erhitzt, so läßt sich allerdings die

Waschdauer oft erheblich herabdrücken. Das Verfahren von van de Kamer und van Ginkel erlaubt eine weit raschere Untersuchung von Einzelproben als die übrigen Verfahren, doch auch nach dem modifizierten Weender Verfahren und dem modifizierten Verfahren von Puranen und Tomula läßt sich die Untersuchung einer Einzelprobe innerhalb eines Arbeitstages bewerkstelligen.

Tabelle 2

Nr.	Probe	II-I	III-I	IV-I	V-I	III-II	IV-II	V-II
1	Hafermehl	— 0,31	— 0,31	+ 0,15	+ 0,15	0,00	+ 0,46	+ 0,46
1a	Hafermehl	— 0,03	— 0,42	— 0,27	— 1,07	— 0,39	— 0,24	— 1,04
2	Hafermehl	— 0,19	— 0,13	— 0,46	+ 1,34	+ 0,06	— 0,27	+ 1,53
2a	Hafermehl	— 0,09	— 0,11	— 0,45	+ 0,04	— 0,02	— 0,36	+ 0,13
3	Haferflocken	— 0,04	— 0,06	— 0,39	+ 0,05	— 0,02	— 0,35	+ 0,09
3a	Haferflocken	— 0,20	— 0,23	— 0,49	— 0,20	— 0,03	— 0,29	0,00
4	Gerstenmehl	— 0,05	+ 0,05	— 0,96	— 0,21	+ 0,10	— 0,91	— 0,16
5	Gerstenmehl	— 0,01	— 0,02	— 0,50	— 0,05	— 0,01	— 0,49	— 0,04
6	Weizenmehl	— 0,08	— 0,12	— 0,42	— 0,03	— 0,04	— 0,34	+ 0,05
7	Weizenmehl	— 0,30	— 0,28	— 0,45	— 0,32	+ 0,02	— 0,15	— 0,02
8	Weizenkeime	— 0,24	— 0,17	— 0,22	+ 0,64	+ 0,07	+ 0,02	+ 0,88
9	Weizenkeime	— 0,56	— 0,70	— 1,13	+ 0,19	— 0,14	— 0,57	+ 0,75
10	Roggenmehl	— 0,20	— 0,27	— 0,61	— 0,06	— 0,07	— 0,41	+ 0,14
11	Roggenmehl	— 0,28	— 0,22	— 0,71	— 0,44	+ 0,06	— 0,43	— 0,16
12	Maismehl	0,00	— 0,15	— 0,54	+ 0,07	— 0,15	— 0,54	+ 0,07
13	Buchweizengraupen	+ 0,08	+ 0,08	— 0,51	+ 1,03	0,00	— 0,59	+ 0,95
14	Hirse	— 0,05	— 0,04	— 0,47	— 0,28	+ 0,01	— 0,42	— 0,23
15	Reisgraupen	— 0,18	— 0,20	— 0,10	— 0,21	— 0,02	+ 0,08	— 0,03

Schlußbetrachtungen

An Hand von ausgeführten Versuchen muß das vom Verfasser in seinen früheren Arbeiten vorgelegte modifizierte Verfahren von Puranen u. Tomula auch bei der Rohfaserbestimmung aus Getreide und Getreideprodukten als das bestgeeignete betrachtet werden, sofern als Anforderung gilt, daß die Ergebnisse eine möglichst gute Übereinstimmung mit denen des Weender Verfahrens aufzuweisen haben, die Bestimmungen aber rascher durchführbar und deren Ergebnisse besser reproduzierbar sein sollen. Arbeitet man beim Weender Verfahren mit Filtrierrohr und Glaswollestopfen, so erhält man wohl gute Werte, aber die Arbeitsausführung selbst ist träger. Die Verfahren von Hampel und van de Kamer und van Ginkel können nicht als ebenso brauchbar gewertet werden, denn die Ergebnisse weichen oft erheblich von den nach dem Weender Verfahren erzielten ab, auch ist ihre Reproduzierbarkeit nicht hinreichend gut.

Bei der Ausführung der vorliegenden Untersuchung ist mir Frau Kaarina Lindqvist behilflich gewesen. Ihr sei hierfür an dieser Stelle bestens gedankt.

Literatur

[1] Hampel, G.: Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **91**, 1 (1950); vgl. diese Z. **132**, 222 (1951). — [2] Hirsjärvi, V. P.: diese Z. **147**, 81 (1955). — [3] Hirsjärvi, V. P., u. L. Andersen: diese Z. **141**, 348 (1954). — [4] van de Kamer, J. H., u. L. van Ginkel: Cereal Chem. **29**, 239 (1952); vgl. diese Z. **139**, 231 (1953). — [5] Lepper, W.: Landwirtsch. Versuchsstat. **117**, 125 (1933); vgl. diese Z. **101**, 456 (1935). — [6] Pajari, K., u. E. Takala: Suomen Kemistilehti **24** A, 48 (1951). — [7] Verband d. Landwirtsch. Versuchsstat. Deutschland: Landwirtsch. Versuchsstat. **95**, 24 (1920); **96**, 207 (1920). — [8] Wijkström, T.: Meded. St. Lantbr. kem. kontr. anst. 8, 20 (1947).

Prof. Dr. V. P. Hirsjärvi, Staatliches agrikulturchemisches Laboratorium, Helsinki I, Liisankatu 8 G (Finnland)

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe

Zur Bestimmung des Feuchtigkeitsgehalts in festen Substanzen haben F. W. Jensen, M. J. Kelly und M. B. Burton, jr.[1] eine interessante Methode beschrieben. Es wird ein Hochfrequenzgerät (Clapposcillator mit 9,5 MHz) nach M. J. Kelly[2] mit einigen schalttechnischen Verbesserungen benutzt, so daß Leitwertänderungen in einer Kapazitätsmeßzelle über einen Diodengleichrichter an einem Mikroamperemeter verfolgt und in einer Nullmethode gemessen werden können. Die Schwierigkeit der Messung an Festsubstanzen wird dadurch umgangen, daß die Festsubstanz mit einem empirisch ermittelten, geeigneten Lösungsmittelgemisch kräftig geschüttelt und der an dieser Lösung beobachtete Leitwert mit dem des reinen, also wasserfreien Gemischs verglichen wird. Bei Kochsalz und Ammoniumnitrat als Modellsubstanzen genügen 5 min Schütteln mit Methanol-Dioxangemisch. Für jede Substanz ist eine bestimmte Mischung optimal. Stromanzeige und Wassergehalt sind z. B. dann bei Kochsalz linear proportional, wenn das Gemisch 35% Dioxan, bei Ammoniumnitrat dagegen, wenn es 69% Dioxan enthält. Auch eine Temperaturkompensation ist möglich. Die Genauigkeit der Methode beträgt 0,02% des Feuchtegehalts der Festprobe bei einem Wassergehalt bis zu 2%. K. Cruse

Der Wassergehalt von Bodenproben kann indirekt aus der Leitfähigkeit ermittelt werden, wenn nach C. K. Hancock und Ch. M. Hudgins jr.[3], in Fortführung der Versuche von N. Venkatanara-Simhachar[4] und in Analogie zur Methode von M. B. Burton jr[5]. die Bodenprobe mit einem Gemisch aus Äthylalkohol und Aceton ausgeschüttelt wird, das mit nicht zu grobkörnigem Natriumchlorid

[1] Analyt. Chemistry **26**, 1716—1719 (1954). Agricult. a. Mechanical College of Texas, College Station, Texas (USA).

[2] Thesis, Agricult. a. Mechanical College of Texas, College Station, Texas 1951.

[3] Analyt. Chemistry **26**, 1738—1740 (1954). Agric. Mechan. College System, College Station, Tex. (USA).

[4] Proc. Indian Acad. Sci. **16** A, 332 (1942).

[5] Thesis, College of Texas, 1953; vgl. auch Jensen, F. W., M. J. Kelly and M. B. Burton jr.: Analyt. Chem. **26**, 1716 (1954); vgl. das vorstehende Referat.

(40 mesh) gesättigt wurde, und dessen Leitfähigkeit sich dann im Bereich von 0 bis 10% Wasser mit der annähernd linear ansteigenden Löslichkeit des Natriumchlorids, also ebenfalls annähernd proportional dem Wassergehalt ändert. Optimale Bedingungen sind: Sättigen mit 3—5 g Natriumchlorid (bei 105° C getrocknet!) während 5—10 min bei einer Rührgeschwindigkeit von 600 U/min bei Verwenden von 100 g Alkohol mit höchstens 30% Aceton, obwohl höherer Acetongehalt die Linearität verbessert, die Empfindlichkeit der Messung dann aber absinkt. 100 g Lösungsmittelgemisch werden für 20 g der lufttrockenen Bodenprobe verwendet. Temperaturkonstanz auf $\pm$ 0,1° C ist erforderlich. Der Wassergehalt der verwendeten Medien darf nicht über 0,2% betragen. Die Methode ist sehr genau. Fehler von bis zu 1% Wassergehalt werden auf Schwankungen des p_H-Wertes der Probe zurückgeführt. K. Cruse

Eine neue gasvolumetrische Methode zur Bestimmung von Superoxyd-Sauerstoff, die zugleich rasche Herstellung von *Kaliumperoxyd* und *Reinigung von mit Superoxyden verunreinigten Peroxyden* gestattet, empfiehlt C. Bertoglio-Riolo[1]. Das Verfahren beruht auf der Umsetzung $2\,KO_2 + 2\,ClO_2 \rightarrow Cl_2 + K_2O_2 + 3\,O_2$. Das Chlordioxyd wird in Tetrachlorkohlenstoff gelöst angewendet. Das bei dieser Reaktion freiwerdende Chlor löst sich im Lösungsmittel und ist auf Peroxyde ohne Einfluß. Zur *Ausführung* verwendet man die von E. Seyb und J. Kleinberg[2] zur Unterscheidung von Superoxyd- und Peroxyd-Sauerstoff vorgeschlagene Apparatur, in der aber die 250 ml-Bürette durch eine 100 ml-Bürette zur Aufnahme des Sauerstoffs ersetzt wird. Die trocken bewahrte Substanz (Gemische von Kalium-, Natrium- und Calciumperoxyd und -superoxyd) wird genau eingewogen in die Apparatur eingetragen. Man fügt 5 ml gekühlten Tetrachlorkohlenstoff hinzu, dann etwas mehr als stöchiometrisch an Chlordioxydlösung nötig wäre. Das Reaktionsgefäß hält man in einem Eisbad auf 0° C. Das elektromagnetische Rühren erfolgt vorsichtig, um Verflüchtigung des Chlordioxyds mit dem Sauerstoff zu verhindern. Die Bürette liest man alle 5 min ab, bis sich (nach etwa 30 min) Gleichgewicht eingestellt hat. Das Kaliumperoxyd filtriert man rasch ab durch einen Filtertiegel und wäscht mit sehr kaltem Tetrachlorkohlenstoff, um alle Spuren Chlordioxyd zu entfernen. Die Menge Peroxyd K_2O_2 wird schließlich durch Titration mit Permanganat in schwefelsaurer Lösung bestimmt. Nach den vorgelegten Analysenergebnissen von Natrium- und Calciumperoxyd (superoxydhaltig) ist das Verfahren sehr genau.
H. Freytag

Die Bestimmung der Lithiumisotope durch Neutronenaktivierung beschreiben L. Kaplan und K. E. Wilzbach[3]. Das Verfahren beruht darauf, daß eine Lithiumsalzlösung bekannter Konzentration im Reaktor bestrahlt wird und das durch $^6Li(n,\alpha)^3H$ gebildete Tritium zur Messung gelangt. Geeicht wird mit Lösungen bekannten ^{6}Li-Gehaltes; die gebildete Tritiummenge ist der vorhandenen ^{6}Li-Menge direkt proportional. — *Arbeitsvorschrift.* Etwa 0,5 ml der Lithium als Li_2SO_4 enthaltenden Lösung werden in Quarzampullen von 7 mm Durchmesser eingefüllt, diese mit flüssigem Stickstoff gekühlt, evakuiert und abgeschmolzen. In gleicher Weise werden Blindproben aus dest. Wasser und 0,1 n Schwefelsäure vorbereitet. Die Ampullen mit der Li-Salzlösung und den Blindproben werden zusammen in einen Al-Behälter verpackt und 2 Wochen im Reaktor bei einem Neutronenfluß von 10^{12} Neutronen/cm^2/sec bestrahlt. Die bestrahlten Ampullen werden im Hochvakuum geöffnet, und dasjenige Gas, das nicht durch flüss. N_2 kondensierbar ist, mittels einer Töpler-Pumpe in eine Ionisationskammer zur Tritiumanalyse nach

[1] Ann. Chimica **44**, 815—820 (1954). Univ. Pavia (Italien).
[2] Analyt. Chemistry **23**, 115 (1951); vgl. diese Z. **136**, 39 (1952).
[3] Analyt. Chemistry **26**, 1797—1798 (1954). Argonne Natio. Lab., Lemont, Ill.

dem Verfahren von WILZBACH u. Mitarb.[2,3] abgepumpt. Der Blindwert wird dadurch gemessen, daß das verwendete Wasser abdestilliert wird. 10 mg-Anteile dieses Wassers überführt man durch Reduktion mit Zn im Bombenrohr in H_2 und mißt den Tritiumgehalt dieses Gases nach den Methoden von WILZBACH u. Mitarb.[1,2]. — Die Empfindlichkeit der Methode ist begrenzt durch die Größe des Blindwertes. Für diesen ist unter Umständen ein Li-Gehalt des verwendeten Quarzes verantwortlich. Um eine „Selbstbeschattung" der Li-Proben durch bevorzugte Neutronenabsorption in den äußeren Partien der Probe klein zu halten, sollte die ^{6}Li-Konzentration möglichst $< 0{,}01$ n gehalten werden. Da der Neutroneneinfangsquerschnitt von ^{6}Li ziemlich hoch ist ($\sigma = 10^{-21}$ cm^2), stören andere, zur Bildung von Tritium führende Reaktionen, wie etwa ^{7}Li(γ,α), ^{2}D(n,γ) u. a. nicht. Die Genauigkeit der Tritiumbestimmung wird nach[3] zu etwa 1% bei einer Gesamtmenge von rund $3 \cdot 10^{-3}$ μC angegeben. Über die Verwendung der Reaktion ^{6}Li$(n,\alpha)^3$H zur Tritiumbestimmung ist auch bei W. HERR[3] nachzulesen. F. WEIGEL

Natrium, Kalium. R. F. MILTON und W. D. DUFFIELD[4] machen auf den auslöschenden Effekt aufmerksam, den Chloroform (und andere Halogenderivate der Kohlenwasserstoffe) auf die Natrium- oder Kaliumflamme ausüben. Da $CHCl_3$ den biologischen Proben oder Bodenlösungen häufig zugesetzt wird, um Schimmelbildung zu verhindern, können sich bei *flammenphotometrischen Na- oder K-Bestimmungen* große Fehler ergeben (statt 100 Teilen Na oder K wurden z. B. 40 bzw. 30 Teile gefunden). $CHCl_3$ ist deshalb vor der Analyse immer (durch Eindampfen oder Wasserdampfdestillation) zu entfernen. Andere organische Substanzen zeigen kein den Halogenverbindungen ähnliches Verhalten. A. KURTENACKER

Die Trennung von Natrium und Lithium voneinander und von Cäsium mit Hilfe von Anionenaustauschern beschreibt F. NELSON[5]. Er benutzt die Fähigkeit von Lithium und Natrium mit Äthylendiamintetraacetat (Komplexon) bei genügend hohem p_H-Wert genügend stabile, anionische Komplexe zu bilden, die von einem Anionenaustauscher gebunden und nacheinander eluiert werden können. Dowex 1 (4% vernetzt, 50—100 mesh) wird durch eine 0,25 m Komplexonlösung, durch Kalilauge auf p_H 11 gestellt, in die Komplexonform gebracht. Nach zweimaliger Behandlung mit derjenigen Lösungsmenge, die dem Säulenvolumen entspricht, enthält der Austauscher immer noch beträchtliche Mengen Chlorid, die nur sehr langsam durch fortgesetzte Behandlung mit Komplexonlösung zu entfernen sind. 1 ml Lösung, die 0,12 m LiOH, 0,015 m ^{22}NaOH, ^{137}Cs und 0,13 m Komplexon bei p_H 10 enthält, wird auf die Säule von 0,41 cm^2 $\times$ 23 cm gebracht. Man eluiert zuerst mit 0,25 m Komplexonlösung vom p_H 10,9. ^{137}Cs erscheint sofort im Durchlauf, ohne gebunden worden zu sein. Danach folgt sogleich das Natrium; Lithium wird erst durch 0,25 m Komplexonlösung bei p_H 4,2 eluiert (Elutionskurve im Original). Die Durchläufe werden radiometrisch oder flammenspektrographisch untersucht. R. KLEMENT

Nach H. M. MANASEVIT[6] kann *Kalium als Tetrafluoroborat* aus eisgekühlter Lösung quantitativ gefällt werden. Die Methode liefert bei Mengen von 20—250 mg

[1] WILZBACH, K. E., L. KAPLAN and W. G. BROWN: Science (New York) **118**, 522 (1953).

[2] WILZBACH, K. E., A. R. VAN DYKEN and L. KAPLAN: Analyt. Chemistry **26**, 880 (1954).

[3] Z. Naturforsch. 8A, 305 (1953).

[4] Chem. and Ind. **1955**, 280.

[5] J. Amer. chem. Soc. **77**, 813—814 (1955). Nation Lab., Oak Ridge, Tenn. (USA).

[6] Analyt. Chemistry **27**, 81—83 (1955). Inst. Technol., Chicago, Ill. (USA).

KCl neben 500 mg NaCl Werte, die um weniger als 1% von der Theorie abweichen. Ammonium-, Fluor-, Rubidium-, Cäsium-, Barium- und Sulfat-Ionen stören. Cd, Li, Zn, Mn, Mg, Co, Ca, Al, Cu, Fe, Cr stören nicht wesentlich. — *Darstellung der Reagenslösung.* Man löst 0,5 g NaCl in 40 ml Wasser und gibt 250 ml einer 48 bis 50%igen Lösung von Tetrafluoroborsäure, 500 ml 95%iges Äthanol und 500 ml Methanol hinzu. Die Mischung wird in Eiswasser auf 3° C abgekühlt und dann filtriert, wobei Verunreinigungen der Fluoroborsäure als Natriumsalze zurückbleiben. — *Ausführung der Kaliumbestimmung.* 10 ml der Probelösung versetzt man mit 30 ml der Reagenslösung und läßt 45—60 min bei 3° C stehen. Dann filtriert man durch einen eisgekühlten Filtertiegel, wäscht mit einer eiskalten Mischung von Methanol und Äthanol (1:1), trocknet 30 min bei 105—110° C und wägt. G. Denk

C. Calzolari und A. Ciana[1] haben die Methode von D. Monnier und Z. Besso[2] zur *Bestimmung von Kalium neben Natrium* vereinfacht und störende Faktoren beseitigt. — *Ausführung.* Zu 1 ml der Kalium- und bis zur 10fachen Menge Natriumsalz (Chloride) enthaltenden Lösung fügt man 10 ml 0,01 m Lösung von Dipikrylaminnatrium (hergestellt aus Dipikrylamin und Natriumcarbonat im stöchiometrischen Verhältnis) hinzu, rührt und läßt bei 20° C im Thermostaten 14 Std lang stehen. Dann zentrifugiert man, verdünnt genau 2,5 ml der überstehenden Flüssigkeit in 25 ml-Meßkolben mit 5 ml Sörensen-Puffer von p_H 8,7 (4,75 Vol 0,2 m Natriumboratlösung + 0,25 Vol 0,1 m Salzsäure) und dest. Wasser bis zur Marke. 10 ml von dieser Lösung gibt man in die Polarographenzelle, entlüftet und nimmt das Polarogramm bei 20° C auf. Aus dem i_d-Wert (im μA) berechnet man aus der Formel: K mg $= 92{,}71 - i_d)/20{,}28$ die Kaliummenge. Diese Formel, gültig für Mengen zwischen 0,4 und 3 mg, ergibt sich aus der nachgewiesenen linearen Abhängigkeit der i_d-Werte von der Konzentration (0—$10 \cdot 10^{-4}$ g Na-dipikrylaminat) bzw. von der Kaliummenge in mg/ml, die sich aus der Differenz der Bestimmungen vor und nach der Kaliumfällung errechnet. Die Verff. benutzten einen Sargent-Polarographen und eine gesätt. Kalomelelektrode als Bezugselektrode. Die Capillarkonstante der Hg-Tropfenelektrode betrug 3,002 $mg^{2/3}\,sec^{1/2}$. An Hand von 62 einschlägigen Arbeiten wurden die bekannten Möglichkeiten der Kalium- und Natriumbestimmungen besprochen. H. Freytag

D. Jentzsch und G. Jacob[3] beschreiben eine *flammenphotometrische Schnellmethode zur quantitativen Bestimmung von Natrium, Kalium und Lithium nebeneinander* bei stark unterschiedlichen Einzelkonzentrationen. Das benutzte Flammenphotometer und das Skalengalvanometer stammen vom VEB Carl Zeiß Jena. Als Brenngas dient ein Acetylen-Preßluft-Gemisch. Es wurden Interferenzfilter benutzt, deren Durchlässigkeitsmaxima für Lithium bei 670,7 mμ, für Natrium bei 588,9 mμ und für Kalium bei 766,4 mμ lagen. Geprüft wurde zunächst, ob mit Hilfe von Eichkurven die direkte Bestimmung der Elemente nebeneinander möglich ist. Es zeigte sich jedoch, daß infolge der Fremddurchlässigkeit der verwendeten Interferenzfilter der Einfluß der beiden übrigen Alkali-Ionen und der Verunreinigungen so groß ist, daß sich diese Methode nicht anwenden läßt. Von erheblichem Einfluß sind insbesondere auch die Säurekonzentration und die Temperatur der Meßlösung. Zur Eliminierung dieser Fehler griffen die Autoren deshalb auf eine Verwendung von Rahmenlösungen zurück. Die *Durchführung* der Analyse geschieht folgendermaßen: Es wird zunächst eine geeignete Verdünnung hergestellt, die 0—10 mg Li oder K und 0—20 mg Na je 100 ml Lösung betragen soll. Mit Hilfe der Eichkurven für die reinen

[1] Ist. di Chim.; Univ. degli Studi di Trieste: **1954**. Nr. 2, 15 S.

[2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **7**, 380 (1952); vgl. diese Z. **141**, 124 (1954).

[3] Chem. Techn. **7**, 93—95 (1955). Forsch.-Inst. für NE-Metalle, Freiberg, Sa.

Substanzen wird dann die Konzentration der einzelnen Elemente zunächst grob ermittelt. Dann werden zwei Rahmenlösungen hergestellt, deren Konzentrationen an den einzelnen Alkali-Ionen einmal über und einmal unter den ermittelten Werten liegen. Außerdem wird der Säuregehalt und der Gehalt an Verunreinigungen ungefähr dem der Probe angeglichen. Alle 3 Proben werden nun gemessen und der Gehalt der Probelösung durch lineare graphische Interpolation zwischen den Werten der Rahmenlösung ermittelt. Der maximale Fehler beträgt 4,5%, die Dauer der Analyse 10 min. H.-F. KURANDT

Zur Bestimmung von Alkalimetallen in Gegenwart von Calcium und Magnesium mit Hilfe des Ionenaustausches benutzen O. SAMUELSON und E. SJÖSTRÖM[1] die Eigenschaft des Calciums und Magnesiums, stabile Komplexe mit Äthylendiamintetraessigsäure (Komplexon) zu bilden. Da diese Komplexe in einem Äthanol-Wassergemisch noch beständiger als in Wasser sind, wird dieses Gemisch verwendet. Mit seiner Hilfe gelingt die Trennung von *Lithium, Natrium und Kalium* von Magnesium und Calcium und ihre Bestimmung ausgezeichnet. Es wird ein Anionenaustauscher (Dowex 2, 0,3—0,54 mm Korngröße) in einer Mischung aus gleichen Raumteilen seiner Komplexon- und Acetat-Form verwendet. Diese Mischung wird in einer Säule in einer Schicht von 9 × 170 mm in 60 Vol-%igem Äthanol angewendet. Wegen der starken Quellung des Austauschers in Äthanol soll reines Wasser von vornherein ausgeschlossen werden. In dieser ersten Säule werden die Erdalkalimetalle quantitativ gebunden. Der Durchlauf wird unmittelbar in eine zweite Säule gleicher Abmessung geleitet. In dieser befindet sich Dowex 2-OH. Der Durchlauf aus dieser Säule enthält also die freien Alkalihydroxyde, die unmittelbar mit Säure titriert werden können. Die Analysenlösungen werden mit 60%igem Äthanol angesetzt und durchlaufen die Säulen mit einer Geschwindigkeit von 1—2 ml/min. Es wird mit 100 ml des Lösungsmittels gewaschen und mit 0,1 m Salzsäure gegen Methylrot titriert. Der größte relative Fehler beträgt 0,3%. Es lassen sich auch salzsaure oder phosphorsaure Lösungen analysieren, jedoch besteht bei größeren Säuremengen die Gefahr, daß kleine Beträge an Erdalkalimetallen durchbrechen. Eine Analyse dauert knapp 2 Std. R. KLEMENT

Zur konduktometrischen Bestimmung von Alkalisulfid, -hydroxyd und -carbonat nebeneinander empfiehlt R. DOMANSKÝ[2] die Titration mit 0,5 n Silbernitratlösung, da die Titration mit 0,5 n Salzsäure keine brauchbaren Resultate liefert. Bei Zugabe der Silberlösung zu der Lösung der Alkalisalze nimmt die Leitfähigkeit während der Ausfällung des Silbersulfids ab; die Verminderung der Leitfähigkeit wird noch schärfer bei der folgenden Abscheidung von Ag_2O, weil hier die sehr beweglichen OH^--Ionen verschwinden. Das Titrationsende von Sulfid-Ionen ist also durch einen deutlichen Knick in der Leitfähigkeitskurve gekennzeichnet, auch wenn nur 5% Sulfid gegenüber 95% Alkalihydroxyd zugegen sind. 3—70 mg Na_2S können mit maximalen Fehlern von ± 5% bestimmt werden. Bei der Fällung von Carbonat bleibt die Leitfähigkeit praktisch unverändert, die Kurve verläuft also ungefähr horizontal, um dann bei Zugabe eines $AgNO_3$-Überschusses wieder anzusteigen. Die Bestimmung des Carbonatgehaltes gibt keine brauchbaren Werte mehr, wenn nur 10% davon gegenüber Sulfid oder 15% gegenüber Hydroxyd vorhanden sind. Das konduktometrische Verfahren wird besonders zur Sulfidbestimmung empfohlen, wenn die jodometrische Titration nicht anwendbar ist. Thiosulfat stört aber die

[1] Analyt. Chemistry **26**, 1908—1910 (1954). Chalmers Tekn. Högsk. Göteborg, (Schweden).

[2] Chem. Listy **49**, 186—190 (1955) [Tschechisch]. Slowakische Akad. Wiss., Bratislava (Preßburg) (ČSR).

konduktometrische Sulfidbestimmung. — *Ausführung.* Die zu untersuchende Lösung wird auf eine Gesamtsalzkonzentration von etwa 10^{-2} n verdünnt. 100 ml davon werden in einem üblichen Leitfähigkeitsapparat bei 25° C mit 0,5 n $AgNO_3$-Lösung titriert. Wegen der großen Konzentrationsunterschiede ist eine Korrektur für die Verdünnung nicht notwendig. Infolge Abscheidung der Niederschläge auf den Platinelektroden entstehen Schwierigkeiten bei der Messung. Sie werden vermieden, wenn man den Lösungen vor der Titration 25—50% Äthanol zufügt.
A. KURTENACKER

Die quantitative Analyse von Gemischen der Chloride von Natrium, Kalium, Magnesium und Calcium läßt sich nach Versuchen von D. R. TRISTRAM und C. S. G. PHILLIPS[1] mit einer Genauigkeit von 2—3% durch *papierchromatographische Trennung*, Verwandlung der Flecken in äquivalente Silberflecken, Auflösung der Flecken und Titration nach VOLHARD ausführen. Das Verfahren eignet sich zur Bestimmung von 0,1—10 mg der Salze z. B. in Mineralien. Man verwendet bei der Chromatographie (Papier Whatman 540) Äthylalkohol mit 6% Wasser als Lösungsmittel, läßt 12—20 Std laufen, trocknet, taucht in 0,1 n Silbernitratlösung, wäscht mit Wasser, entwickelt mit einem photographischen Entwickler das AgCl zu Ag, schneidet die Flecken aus, löst jeweils in 5 ml 2 n Salpetersäure, fügt Fe^{III}-nitrat zu und titriert mit 0,1 n Ammoniumrhodanidlösung aus einer Mikrobürette (Kapazität 0,1 ml). Die R_f-Werte steigen in der Reihenfolge K, Na, Ca, Mg. Auch Mischungen aus K, Na, NH_4, Li, ferner Ba, Sr, Ca sowie K, Na, Ca, Mg, Li lassen sich so bestimmen. Die R_f-Werte steigen in der angegebenen Reihenfolge. K. BRODERSEN

Die Bestimmung kleiner Mengen Rubidium und Cäsium mittels Aktivierungsanalyse in geochemisch wichtigen Stoffen (z. B. Seewasser) beschreiben A. A. SMALES und L. SALMON[2]. Das Verfahren beruht darauf, daß die Untersuchungsproben im Reaktor bestrahlt werden, worauf man die gebildeten Radionuklide von Cs und Rb (Tab. 1) abtrennt und ihre Aktivität mißt.

Tabelle 1. *Neutronenaktivierung von natürl. Rb und Cs*

Targetkern	Natürliche Häufigkeit %	Produkt der (n,γ)-Reaktion	Strahlung und Energie	$T_{1/2}$	Aktivierungsquerschnitt für (n,γ)-Reaktion (barns)	
^{85}Rb	72,8	^{86}Rb	β^- 1,8 MeV γ	19,5 Tage	0,85	
^{87}Rb	27,2	^{88}Rb	β^- 5 MeV	18 min	0,14	^{88}Rb ist zu kurzlebig und wird nicht verwendet.
^{133}Cs	100	$^{134}Cs^m$	e^- 0,13 MeV	3,1 Std	3,0	
		^{134}Cs	β^- 0,66 MeV γ	2,3 Jahre	26,0	

Arbeitsvorschrift. a) *Bestrahlung.* Feste Proben, die kurze Zeit (einige Stunden bis 2 Tage) bestrahlt werden sollen, verpackt man in kurze Stücke Polythenschlauch, die ihrerseits zusammen in eine der üblichen Bestrahlungsdosen aus Al eingesetzt und dann in den Reaktor eingeschleust werden. Feste Proben, die länger bestrahlt

[1] J. chem. Soc. (London) **1955**, 580—581. Inorg. Chem. Lab., Oxford (England).
[2] Analyst (London) **80**, 37—50 (1955). Atomic Energy Res. Establishm., Harwell, Didcot, Berks. (England).

werden sollen, sowie kleine Flüssigkeitsproben schließt man in Quarzampullen ein. Als Standardvergleichspräparate dienen verdünnte, wäßrige Lösungen von Rb- und Cs-Salzen, sowie feste Salze, die gegebenenfalls mit fester Saccharose durch Verreiben verdünnt werden. Die Standardproben werden zur Bestrahlung in Quarzampullen eingeschmolzen. — b) *Chemische Abtrennung.* 1. *Rubidium.* Nach dem „Abkühlen" (Abklingen) der bestrahlten Proben über einen geeigneten Zeitraum (ungefähr 1 Woche) öffnet man die Bestrahlungsampullen und überführt den Inhalt in 150 ml-Bechergläser, die als Träger 50,0 mg Rubidiumsulfat in einigen Milliliter Wasser enthalten. Man fügt 10 ml Salpetersäure (D 1,42) und 1 ml Schwefelsäure (1,84) zu und erhitzt sorgfältig zur Oxydation organischer Stoffe. Durch Zufügen kleiner Mengen Salpetersäure wird die Oxydation zu Ende geführt und nach Zugabe von 5 ml Perchlorsäure (1,70) zum Rauchen erhitzt. Dann läßt man die Lösung abkühlen, fügt Äthanol zu, zentrifugiert das abgeschiedene $RbClO_4$, wäscht dreimal mit Äthanol und löst anschließend den Niederschlag in 10 ml Wasser, das einige Tropfen 10 n Salzsäure enthält. Dann bereitet man aus einem aliquoten Teil der Standardlösung und 50 mg Rb-Träger eine Probe, die nun in gleicher Weise wie die Analysenprobe wie folgt weiterverarbeitet wird. Man gibt 10 mg Eisen(III)-Ion (als Chlorid), zu, rührt, versetzt mit Natriumhydroxydlösung, bis zur deutlich alkalischen Reaktion, kocht auf und zentrifugiert vom Eisen(III)-hydroxyd ab. Dieses wird mit 2—3 ml Wasser gewaschen. Die gegebenenfalls filtrierten Lösungen säuert man mit Eisessig eben an und fügt einen Überschuß frisch bereiteter, 10%iger wäßriger Lösung von Natriumhexanitritokobaltat(III) zu. Die ausfallenden Niederschläge läßt man einige Minuten absetzen, zentrifugiert ab und verwirft die überstehenden Lösungen. Nach dreimaligem Auswaschen mit Wasser und Abzentrifugieren (Waschflüssigkeiten verwerfen) löst man die Niederschläge unter Aufkochen in 2 ml Salpetersäure (1:1) und fügt nach dem Abkühlen weitere 2 ml der gleichen Säure und 15 ml absolutes Äthanol zu. Dann wird das Rubidium durch Zugabe von 1 ml 10%iger Hexachloroplatinatlösung gefällt, abzentrifugiert und 3mal mit Äthanol gewaschen. Die Niederschläge werden mit wenig Äthanol aufgeschlämmt, auf gewogene Al-Zählschälchen aufgebracht und nach dem Eintrocknen unter der Infrarotlampe gewogen und gezählt. — 2. *Cäsium.* Man läßt nach der Bestrahlung abklingen (30 min für $^{134}Cs^{m}$ bzw. 10 Tage für ^{134}Cs) und verfährt bis zur Eisenhydroxydfällung wie beim Rubidium, nur, daß statt Rubidium 50 mg Cäsium als Träger zugegeben werden. Das mit Essigsäure angesäuerte Filtrat der Eisenhydroxydfällung versetzt man mit 0,5—0,8 ml Essigsäure, kühlt auf 0° C ab und fügt 1 ml BiJ_3-Reagens zu (20 g BiJ_3 + 20 g NaJ in 50 ml H_2O + 2 ml Eisessig gelöst und filtriert). Das Reaktionsgemisch wird 5 min im Eisbad belassen, dann zentrifugiert man ab, verwirft die überstehende Lösung und wäscht den Niederschlag dreimal mit Äthanol aus, wobei jedes Mal abzentrifugiert wird. Der Niederschlag wird in 10 ml 0,2 n Jodwasserstoffsäure unter Aufkochen gelöst. Zu der Jodwasserstoffsäure wird vorher 1 ml einer Lösung gegeben, die je 10 mg Natrium, Kalium und Rubidium als Chloride enthält. Die Lösung wird abermals auf 0° C gekühlt, mit 1 ml Wismutjodidreagens gefällt und der Niederschlag dreimal mit Äthanol gewaschen. Anschließend löst man in 2 ml heißer Salpetersäure (1:1) und verkocht das Jod. Die Lösung läßt man abkühlen, fügt nochmals 2 ml Salpetersäure (1:1) und 15 ml Äthanol zu und fällt das Cäsium als Chloroplatinat wie bei Rubidium beschrieben. Die Zählung und Auswertung erfolgt ebenfalls wie beim Rubidium beschrieben. — In bestrahlten Seewasserproben werden Rubidium und Cäsium vor der chem. Trennung an einem Kationenaustauscher angereichert. Das beschriebene Verfahren wird zur Bestimmung von Rb und Cs in Seewasser, Seetangen, Meeresbodensedimenten und Kohlen herangezogen, wobei sich Mengen von 10^{-7} bis 10^{-8} g mit größerer Genauigkeit als $\pm$ 10% bestimmen lassen. F. Weigel

Kupfer. *Zur amperometrischen Titration von Kupfersulfat mit Natriumcarbonatlösung* beschreiben J. Kamecki und L. Suski[1] eine einfache Methode. Als Kathode dient ein Kupferdraht (0,8 mm ⌀). Anode ist eine gesätt. Kalomelelektrode. Die Kathode rotiert mit 400 U/min und ist mit einem 2 V-Akkumulator verbunden. Ein Schiebewiderstand (bis 20 Ω), ein Voltmeter und ein Milliamperemeter gehören zur übrigen Einrichtung. Die gesätt. Kalomelelektrode ist ebenfalls gegen eine Kupferdrahtelektrode austauschbar. Eine 0,01 m Kupfersulfatlösung läßt sich so, bei Anwendung einer Polarisationsspannung von 0,8—1 V bei Kupferkathode und Kalomelanode bzw. von 0,5 V im Falle von Kupferkathode und Kupferanode mit 0,01 n Natriumcarbonatlösung titrieren. Die mittlere Abweichung überschreitet nicht 3%.

J. Kamecki und M. Słaboń[2] beschreiben auch die amperometrische Titration von *Kupfersulfat, Zinkchlorid, Bleinitrat und Eisen(III)-nitrat mittels Natronlauge.* Verwendet wird eine mit 1000—1500 U/min rotierende Platinelektrode, bestehend aus einem 0,2 mm-Draht, der in einem Glasrohr eingeschmolzen ist und etwa 5 mm herausragt. Als Bezugselektrode dient die gesätt. Kalomelelektrode, als Brücke eine gesätt. KCl-Lösung mit 3% Agar. Die Elektroden sind an einen Akkumulator über einen Widerstand von maximal 3700 Ω angeschlossen. Die Ergebnisse sind gut, der Relativfehler beträgt weniger als 1%. H. Freytag

J. Bitskei[3] verbessert seine frühere Methode[4] *zur jodometrischen Bestimmung von Kupfer*, indem er dieses durch Zugabe von 10 ml 20%iger Seignettesalzlösung komplex bindet, zu dieser Lösung 5 ml 20%ige Kaliumrhodanidlösung und etwa die doppelte Menge der nötigen Natriumthiosulfatlösung in einem Guß gibt, nach 5 min Stärkelösung und 2 ml 2%ige Bernsteinsäurelösung zusetzt und den Natriumthiosulfatüberschuß mit 0,1 n Jodlösung mißt. Die Ergebnisse sind einwandfrei. — Annähernde, um etwa 1% höhere Werte erhält man, wenn man zur neutralen Kupferlösung die doppelte Menge der benötigten Natriumthiosulfatlösung in einem Guß, sofort auch Kaliumrhodanidlösung zugibt und nach einigen Minuten den Natriumthiosulfatüberschuß nach Zusatz von 1 ml 2%iger Bernsteinsäurelösung mit 0,1 n Jodlösung mißt. J. Plank

Über die universelle Anwendung der photometrischen Kupferbestimmung durch Extraktion des Diäthyldithiocarbaminatkomplexes in der Metallanalyse berichtet H. Pohl[5]. — *Ausführung.* 0,1—1 g Einwaage (je nach Gehalt) werden in 1—5 ml Salpetersäure (1,4) bzw. 1—10 ml Salzsäure (1,19) und etwas Wasserstoffperoxyd oder Salpetersäure durch Erwärmen in Lösung gebracht und danach das überschüssige Oxydationsmittel verkocht. Die abgekühlte Lösung wird entsprechend aufgefüllt und eine Abnahme mit maximal 140 μg Cu im Scheidetrichter mit 2 ml Ammoncitrat- (400 g Citronensäure in 500 ml Wasser lösen, mit 25%igem Ammoniak gegen Lackmus neutralisieren, auf 1 l auffüllen) und 10 ml Komplexonlösung (50 g Äthylendiamintetraessigsäure und 50 ml 25%iges Ammoniak auf 250 ml) versetzt, mit 25%igem Ammoniak gegen Lackmus neutralisiert und 3 ml im Überschuß zugegeben. Nun fügt man 10 ml 1%ige Natriumdiäthyldithiocarbaminat-

[1] Roczniki Chem. **29**, 115—116 (1955) [Polnisch] (m. engl. Zus.fass.). Akad. f. Berg- u. Hüttenwesen, Krakau (Polen).

[2] Roczniki Chem. **29**, 107—113 (1955) [Polnisch] (m. engl. Zus.fass.).

[3] Magyar Kémiai Folyóirat **61**, 23—26 (1955) [Ungarisch] (m. dtsch. Zus.fass.). Techn. Univ., Budapest.

[4] Diese Z. **102**, 35 (1935).

[5] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **12**, 54—63 (1955) Bundesanst. Materialprüf., Berlin-Dahlem.

lösung und 25 ml Chloroform zu und extrahiert durch 10 min langes Schütteln. Den Chloroformextrakt läßt man in einen 50 ml-Meßkolben ab und extrahiert noch 2mal mit je 10 ml Chloroform durch 3—5 min langes Schütteln. Die vereinigten Extrakte füllt man mit Chloroform zur Marke auf und filtriert nach dem Umschütteln durch Faltenfilter in Küvetten mit 30 mm-Schichtdicke. Die Messung erfolgt bei 436 mμ gegen eine Chemikalienblindextraktion. Der Verf. stellte gleichzeitig am Elektrocolorimeter (Zeiss) und am EPPENDORF-Photometer (Netheler & Hinz) die Eichkurve mit steigenden Mengen Kupfertestlösung unter den angegebenen Bedingungen auf. Die Kurven sind an beiden Geräten gleich und erfüllen das LAMBERT-BEERsche Gesetz. Beim ersten Gerät reicht die Kurve in 30 mm Schichtdicke bis 100 μg Cu, während beim letztgenannten noch maximal 140 μg Cu zu messen sind. Beleganalysen von *Werk- und Weichblei, reinstem Cadmium, reinstem Zinn, reinstem Aluminium, verschiedenen Aluminium- und Magnesiumlegierungen sowie Zinkspritzgußlegierungen, Graphit- und Gummiaschen* zeigten sehr gute Übereinstimmung mit den Sollwerten. Der Analysenfehler der Gehalte von 0,01% Cu liegt bei $\pm$ 10%, von etwa 1% Cu bei $\pm$ 0,5% vom Sollwert. Die Methode wird als Schiedsverfahren empfohlen. H. POHL

Zum Nachweis und zur colorimetrischen Bestimmung von Kupfer verwenden E. GAGLIARDI und W. HAAS[1] die Reaktion mit *Thiobenzamid*. Mengen von 0,5 μg Cu lassen sich noch an der Gelbfärbung erkennen. Überschichtet man eine salzsaure Cu-Lösung mit dem Reagens, so tritt an der Berührungsfläche der Flüssigkeiten ein intensiv eigelber Ring auf. Hg^{I}, Hg^{II}, Ag, Au, Pd und Ir stören die Reaktion, lassen sich jedoch als Chloride oder nach Reduktion mit Hydrazin als Metalle abscheiden. In neutraler Lösung stören Alkalicyanide und -oxalate, in saurer Lösung jedoch nicht mehr. Durch Eisen wird die Reaktion nicht gestört. Das bedeutet einen Vorteil gegenüber der Reaktion mit Diäthyldithiocarbaminat. Die stärkste Gelbfärbung mit Kupfer erhält man in 1 n salzsaurer Lösung. — *Ausführung der colorimetrischen Kupferbestimmung.* Man macht die zu untersuchende Kupferlösung an Salzsäure 1 n. Zu 50 ml der Probelösung fügt man 100 ml Alkohol und 5 ml einer 1%igen Thiobenzamidlösung in 60%igem Alkohol. Da die Extinktion der Lösung in 30 min um etwa 10% zunimmt, muß die Colorimetrierung bei Aufstellung der Eichkurve und bei der Analyse nach der gleichen Zeit von der Reagenszugabe an gerechnet vorgenommen werden. Man mißt bei 400 mμ. K. BRODERSEN

Silber. *Zur mikrovolumetrischen Bestimmung von Silber und Kupfer in Legierungen*, speziell in Münzen, titriert A. M. AMIN[2] das Kupfer in ammoniakalischer Lösung mit Komplexon III-lösung gegen Murexid als Indicator, setzt dann das Silber mit $K_2[Ni(CN)_4]$ nach der Gleichung $2\,Ag^+ + [Ni(CN)_4]^{2-} = 2\,[Ag(CN)_2]^- + Ni^{2+}$ um und titriert nun die dem Silber äquivalenten Nickel-Ionen ebenfalls mit Komplexon gegen Murexid[3]. Mengen von 100—1500 μg werden mit einer Genauigkeit von etwa 1% gefunden. — *Ausführung.* Man löst 4—5 mg der Legierung in 1 ml konz. Salpetersäure und 5 ml Wasser, dampft nahe zur Trockne ein, nimmt den Rückstand mit 10 ml Wasser auf und verdünnt im Meßkolben auf 25 ml. 5 ml dieser Lösung versetzt man tropfenweise mit einer Pufferlösung (13,5 g NH_4Cl und 88 ml konz. Ammoniak in 250 ml) bis der entstehende Niederschlag eben wieder gelöst ist, verdünnt dann so, daß die Lösung 0,01—0,1 m an Ammoniak ist und gibt 0,2 bis

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1945**, 593—598. Univ. Graz.

[2] Chemist-Analyst **44**, 17—19 (1955). Univ. Kairo, Giza (Ägypten).

[3] Vgl. FLASCHKA, H., u. Mitarb., diese Z. **137**, 104 (1952/53); Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta **40**, 21 (1953); Mikrochim. Acta **1953**, 226; vgl. diese Z. **143**, 203, 218 (1954).

0,4 mg Indicatorpulver (1 Teil Murexid + 400 Teile NaCl) hinzu. In der gelben Lösung titriert man mit Komplexonlösung (3,722 g/l) das Kupfer, fügt dann etwa 4 mg festes $K_2[Ni(CN)_4]$ hinzu, rührt um und titriert nun wieder mit Komplexonlösung bis zum Umschlag nach purpurrot. — Zur Darstellung des Kaliumtetracyanonickelats löst man 25 g $NiSO_4 \cdot 7\ H_2O$ in 50 ml Wasser, gibt unter Rühren 25 g festes KCN und 100 ml Äthanol hinzu, filtriert vom ausgeschiedenen Kaliumsulfat ab und wäscht 2mal mit je 2 ml Alkohol. Das Filtrat bringt man bei 70° C zur Kristallisation und läßt dann abkühlen. Die Kristalle werden mit 50 ml Alkohol verrührt, filtriert und 2mal mit je 2 ml Alkohol gewaschen. Die gelben Nadeln werden einige Tage an der Luft getrocknet, wobei überschüssiges KCN in K_2CO_3 übergeht. G. Denk

Über die Trennung geringer Silbermengen von Blei durch Extraktion mit einer Lösung von Dithio-β-isoindigo in n-Butanol berichten E. Gagliardi, M. Theis und W. Klementschitz[1]. Das Silber wird nach Zerstörung des Komplexes nach Volhard titriert. Blei wird komplexometrisch in der wäßrigen Phase bestimmt. Der Zeitbedarf beträgt 1 Std, die Genauigkeit ± 1%. — *Ausführung.* Die bis 10 mg Silber enthaltende Lösung wird in einem 500 ml-Scheidetrichter mit 100 ml einer Lösung von 150 mg Dithio-β-isoindigo im Liter n-Butanol 5 min geschüttelt. Die Untersuchungslösung soll neutral oder schwach sauer sein. Die alles Blei enthaltende wäßrige Schicht wird abgelassen und die purpurfarbene Butanolschicht, die alles Silber enthält, noch 3mal mit je 80 ml Wasser und 1 g Ammoniumnitrat geschüttelt. Die wäßrigen Phasen werden vereinigt, und Blei komplexometrisch bestimmt. Die silberhaltige Butanolphase wird in einem 500 ml-Rundkolben mit 50 ml konz. Salpetersäure versetzt und 2 min mit aufgesetztem Dimroth-Kühler erhitzt. Dabei tritt Gelbfärbung ein. Nach spätestens 5 min fügt man 100 ml Wasser durch den Kühler zu, kühlt ab, extrahiert die Butanolphase noch 3mal mit je 80 ml Wasser und titriert in den vereinigten wäßrigen Phasen das Silber nach Volhard. — *Darstellung von Dithio-β-isoindigo.* Man leitet in die heiße Lösung von 9 g Phthalodinitril in 300 ml 96%igem Alkohol und 10 ml 25%igem Ammoniak Schwefelwasserstoff ein, wäscht den rotbraunen Niederschlag mit viel heißem Wasser und etwas Alkohol, trocknet und pulvert. K. Brodersen

Die Trennung und Bestimmung von Silber, Quecksilber und Kupfer gelingt nach H. Friedberg[2] durch Extraktion mit Dithizon innerhalb von 2 Std. Bei Gegenwart von Komplexon wird Kupfer nicht extrahiert, jedoch kann es aus der wäßrigen Phase nach Zugabe von Calciumchlorid und Ammoniumcitrat mit Dithizon bei p_H 9 herausgeholt und bestimmt werden. Das Silber wird aus dem Dithizonextrakt mit konzentrierter NaCl-Lösung und 0,03 n Salzsäure entfernt, kann aber nach dem Verdünnen wieder mit Dithizon ausgeschüttelt werden. — *Ausführung.* Die Lösung, die einen p_H-Wert von 2 haben soll (bei Gegenwart von Cl^- bis zu 5), schüttelt man mehrmals mit Lösungen von Dithizon in Tetrachlorkohlenstoff (13 ppm. = etwa 0,00005 m) aus. Wenn die organische Schicht grün bleibt, läßt man die wäßrige Phase abfließen, und holt aus den organischen Anteilen 2mal mit einer Mischung aus gleichen Teilen 20%iger Natriumchloridlösung und 0,03 n Salzsäure das Silber heraus. Zu seiner Bestimmung wird die wäßrige Phase auf 60 ml verdünnt, mit der Dithizonlösung ausgezogen und die Messung in der organischen Phase visuell durch die Mischfarbenmethode oder photometrisch durchgeführt. Den ursprünglichen organischen Anteil, in dem sich noch Hg und Cu befinden, schüttelt man 2mal mit

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1954**, 653—656. Univ. Graz.

[2] Analyt. Chemistry **27**, 305—306 (1955). British Columbia Res. Council, Vancouver (Canada).

3 ml 6 n Salzsäure aus, entfernt die organische Lösung, neutralisiert die Säure in der wäßrigen Phase mit Ammoniak auf p_H 1,5—2, gibt 1 ml 0,01 n Komplexonlösung für je 50 μg Cu hinzu und extrahiert Hg mit der Dithizonlösung. Die Hg-Bestimmung in der organischen Phase erfolgt wie bei Silber. Die wäßrige Phase, die das Kupfer enthält, versetzt man mit 1 ml 0,1 n $CaCl_2$-Lösung und 3 ml Ammoniumcitratlösung (eine Lösung von 250 g Ammoniumcitrat wird mit Ammoniak auf p_H 9 gebracht und auf 1 l verdünnt) und stellt mit Ammoniak auf p_H 9 ein. Nun schüttelt man so oft mit Dithizonlösung aus, bis sich das organische Lösungsmittel nicht mehr rot färbt, wäscht die vereinigten Auszüge mit Wasser und überführt Kupfer wieder in die wäßrige Phase durch 2maliges Ausschütteln mit je 3 ml 6 n Salzsäure. Man neutralisiert mit 6 n Ammoniak, säuert wieder auf p_H 2—3 an, extrahiert Kupfer neuerlich mit Dithizonlösung und kann es dann bestimmen. — Liegt viel Kupfer vor, so gibt man je Äquivalent Cu 2 Äquivalente Komplexon hinzu und schüttelt das Silber mit 5 Portionen Dithizonlösung aus. Bei einem Mengenverhältnis Ag:Cu = 1:10000 wurden noch 90% des Silbers gefunden. Auch Hg extrahiert man so in Anwesenheit von viel Kupfer; man zersetzt dann das Hg-Dithizonat, das noch etwas Cu-Dithizonat enthält, mit 6 n Salzsäure, bringt die saure Lösung auf p_H 1,5—2, fügt 1 ml 0,01 n Komplexonlösung hinzu und extrahiert Hg. — Liegt viel Silber vor, so zieht man Cu und Hg bei Überschuß von NaCl bei p_H 1,5—2 aus. — Bei Gegenwart von viel Hg (nicht mehr als einige mg) wird Quecksilber mit konzentrierter Dithizonlösung (z. B. 100 ppm.) bei Gegenwart von 10% NaCl und 0,02 n Salzsäure ausgeschüttelt und Silber in der wäßrigen Phase bestimmt. G. Denk

Beryllium. *Für den Nachweis und die Bestimmung von Beryllium* ist nach Z. Holzbecher[1] die *Fluorescenzreaktion mit 2-(o-Oxyphenyl)-benzthiazol* geeignet. Die Reaktion ist von beträchtlicher Selektivität und Empfindlichkeit. Die quantitative Bestimmung ist zwischen 0,5 und 30 μg Be/5 ml durchführbar. — *Nachweis in Sulfatlösung. Im Reagensglas.* Man bringt 1 ml der neutralen Probelösung durch Zusatz von 0,5 ml 5%iger Natriumacetatlösung und 5 Tr. 5%iger Essigsäure auf p_H 4,5—5 und beobachtet nach Zugabe von 4 ml der 0,001 m Reagenslösung in 96%igem Äthanol im Tageslicht oder unter der Quecksilberlampe unter Vergleich mit einem Blindversuch. Empfindlichkeit im Tageslicht 5 [D_{Fd}] 1 Be, Grenzverdünnung $1:2 \cdot 10^5$; unter der Quecksilberlampe 0,05 [D_{Fu}] 1 Be, Grenzverdünnung $1:2 \cdot 10^7$. *Auf der Tüpfelplatte* aus Glas mit schwarzem Untergrund versetzt man 1 Tr. Probelösung mit 3 Tr. der Reagenslösung und beobachtet die blaue Fluorescenz im UV-Licht. Empfindlichkeit 0,03 [A_{Fu}] 0,03 Be, Grenzverdünnung $1:10^6$. — Der Nachweis ist neben der 10000fachen Mengen vieler Kationen ausführbar, z. B. neben Ag, Pb, Tl^{I}, Hg^{II}, Cd, Ni, Co, Mn, U^{VI}, Seltenen Erden, Erdalkali- und Alkali-Ionen. Fe^{III}, Cr, Al, Bi, Sb, Sn^{IV}, Zr und Ti stören, können aber mit Seignettesalz maskiert werden. Der Be-Nachweis gelingt dann noch im Mischungsverhältnis 1 Be:1000 Fremdmetalle. Kupfer stört durch Bildung eines braunen Niederschlages über dem Grenzverhältnis 1 Be:400 Cu^{II}. Bei Anwesenheit von Zink lassen sich bei p_H-Werten zwischen 2,5 und 4,5 0,05 μg Be neben 40 μg Zn nachweisen. Tartrat und Citrat stören unbedeutend, Fluorid und Arsenat beträchtlich. Der günstigste p_H-Wert für die Reaktion liegt zwischen 4,5 und 6,4, mit geringerer Empfindlichkeit kann der Nachweis aber bis p_H 2,5 (gegebenfalls bis 1,5) durchgeführt werden. Über p_H 6 sinkt die Empfindlichkeit stark ab. — Zur *quantitativen Bestimmung* versetzt man 5 ml der Probelösung, die 0—100 μg Be als $BeSO_4$ enthält, mit 10 ml 0,1 n Essigsäure-Acetatpufferlösung, 20 ml Äthanol

[1] Collect. czechoslov. chem. Commun **20**, 193—197 (1955). Chem. Listy **48**, 1156—1159 (1954) [Tschechisch]. Techn. Hochschule Prag.

und 1 ml 0,02 m Reagenslösung, füllt auf 50 ml auf und prüft die Fluorescenz der Lösung. Das Fluorescenzmaximum liegt bei 435 mμ[1]. Bei p_H 5 sind 1—30 μg Be/5 ml, bei p_H 6 0,5—10 μg Be/5 ml bestimmbar. Die Fluorescenz ist über 1 Std konstant. Aluminium unter 10 μg/5 ml stört bei p_H 5 nicht, höhere Konzentrationen stören beträchtlich, ebenso stört Zink über 30 μg/5 ml. H. Kurtenacker

Erdalkalimetalle. *Direkte komplexometrische Titrationsmethoden für Magnesium und Calcium* beschreiben Ch. W. Gehrke, H. E. Affsprung und Y. C. Lee[2]. *Zur Magnesiumbestimmung in Kalkstein* wird das Calcium zunächst als Sulfit bei p_H 5 bis 7 gefällt und samt den Sesquioxyden abgetrennt. Die Titration erfolgt mit Eriochromschwarz T als Indicator. *Die Titration des Calciums in biologischen Materialien* (*Pflanzenmaterial, Milch, Faeces*), ferner *in Düngemitteln* usw. mit Komplexon gegen Murexid als Indicator gelingt, wenn störende Ionen, besonders Phosphat, vorher mit einem Anionenaustauscher in der Chloridform entfernt werden. Die Resultate stimmen mit denen von Standardmethoden gut überein. — *Ausführung. Bestimmung von Magnesium.* Man löst 0,5 g Kalkstein mit 5 ml Salzsäure (1:1) unter Erwärmen, bringt zur Trockne, nimmt den Rückstand mit 1 ml Salzsäure (1:1) wieder auf, setzt 25 ml Wasser dazu und stellt mit einer Pufferlösung (80 g NH_4Cl, 200 ml H_2O und 60 ml konz. Ammoniak zum Liter verdünnt) gegen p_H-Papier auf p_H 5—7 ein. Dann gibt man 10 ml frisch bereitete 20%ige Natrium- oder Ammoniumsulfitlösung hinzu, filtriert nach ½ Std und wäscht mit 30—50 ml einer 1%igen schwach alkalischen Lösung von Natrium- oder Ammoniumsulfit. Das Filtrat wird im Meßkolben auf 100 ml verdünnt und zu einem aliquoten Teil werden 50 ml Wasser, 5 ml einer Pufferlösung (67,5 g NH_4Cl, 200 ml H_2O und 570 ml konz. Ammoniak zum Liter verdünnt), 2 ml einer 2%igen Kaliumcyanidlösung und 10 Tropfen einer Lösung von Eriochromschwarz T (0,2 g in 50 ml Methanol, welches 2 g Hydroxylammoniumchlorid enthält) gegeben. Mit Komplexonlösung, die gegen Magnesium eingestellt ist, wird auf ein reines Blau titriert. — *Bestimmung von Calcium.* Das Austauschharz, z. B. Amberlite JR-4 B wird zunächst 3mal mit einer 5%igen Sodalösung behandelt, mit Wasser gewaschen, dann 3mal mit 5%iger Salzsäure digeriert und wieder mit Wasser gewaschen. Die Harzschicht erhält eine Höhe von 9 cm und einen Durchmesser von 2 cm. 10 g der Analysensubstanz verascht man bei 550° C, gibt 75 ml Salzsäure (1:1) und 2 Tropfen konz. Salpetersäure hinzu, digeriert 2 Std auf der Heizplatte und dampft schließlich zur Trockne ein. Den Rückstand erwärmt man mit 3 ml Salzsäure (1:1) und 100 ml Wasser 1 Std und verdünnt im Meßkolben auf 250 ml. — Ein aliquoter Teil mit 10—15 mg Ca wird mit 10%iger Kalilauge auf p_H 3—4 gebracht (p_H-Papier), durch den Austauscher mit einer Geschwindigkeit von 2—3 ml/min gegeben und mit insgesamt 150 ml Wasser 3mal gewaschen. Zum Eluat fügt man 5 ml 10%ige Kalilauge und etwa 150 mg Indicatorpulver (40 g K_2SO_4 + 0,2 g Murexid) und titriert mit Komplexonlösung nach tief purpurfarben. Die Durchführung einer Blindprobe wird empfohlen. G. Denk

P. Karsten, H. L. Kies, H. T. J. van Engelen und P. de Hoog[3] berichten *über die spektralphotometrische Titration von Calcium und Magnesium mit Komplexon III und metallspezifischen Indicatoren.* Die theoretischen Grundlagen wurden

[1] Vgl. Z. Holzbecher: Chem. Listy **48**, 1160—1166 (1954). Der Verf. berichtet hier über die Fluorescenzspektren von 2-(o-Oxyphenyl)-benzthiazol und seinen Verbindungen.

[2] Analyt. Chemistry **26**, 1944—1948 (1954). Agricult. Exper. Stat., Columbia, Mo.

[3] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **12**, 64—71 (1955). Techn. Univ. Delft (Niederl.).

in einer früheren Veröffentlichung behandelt[1]. Die Änderung der Lichtintensität des durch die Titrationszelle geschickten Lichtbündels wird über Filter—Photozelle—Verstärker an einem Galvanometer gemessen (Geräteanordnung s. Orig.) und kann in relative Extinktionen umgerechnet werden. Bei einer Titration wird jeweils 1 min nach bemessener Zugabe von Komplexon III-lösung der Galvanometerausschlag abgelesen und dessen Logarithmus oder die relative Extinktion gegen das verbrauchte Komplexon III-volumen graphisch aufgetragen. Die Kurve liefert gute Endpunkte. — Als Reagentien werden benötigt: 1. Murexidlösung (40 mg Murexid in 10 ml Wasser geschüttelt, filtrierte gesättigte Lösung höchstens 1 Woche haltbar); 2. Eriochromschwarz T-Lösung (40 mg Farbstoff in 10 ml Äthanol), 3. Phthaleinkomplexonlösung (25 mg Farbstoff + 0,2 ml 4 n Ammoniak, mit Wasser auf 25 ml auffüllen); 4. Komplexon III-lösung 0,1 molar; 5. 1 n NaOH-Lösung; 6. Ammoniumpuffer, p_H 10. — *Ca-Bestimmung mit Komplexon III und Murexid.* Zur Ca-Lösung werden $\simeq$ 120 ml Wasser, 7,5 ml n Natronlauge (auf p_H 12) und 1 ml 0,4%ige Murexidlösung zugefügt. Titriert wird mit Komplexon III-lösung bis die Anzeige des Galvanometers praktisch keine weitere Änderung ergibt. Gemessen wird im Wellenlängenbereich 480—580 mμ. Wegen der Zerstörung des Indicators in stark alkalischem Medium soll die Titration schnell durchgeführt werden. — *Mg-Bestimmung mit Komplexon III und Eriochromschwarz T.* Es ist hierbei zu beachten, daß der Logarithmus des Verhältnisses der komplexbildenden Konstanten von Komplexon III (K_c) und vom Indicator (K_i), $\log K_c/K_i \simeq 3$ beträgt[2]. Die günstigen Wellenlängenbereiche sind bei 530 und 630 mμ. Die Mg-Lösung wird mit $\simeq$ 120 ml Wasser, 7,5 ml Puffer (auf p_H 10) und 1 ml Eriochromschwarzlösung versetzt und wie üblich titriert. — *Aufeinanderfolgende Ca- und Mg-Bestimmung in einer Lösung.* Nach Zugabe von Murexid und Einstellung auf p_H 12 wird Ca bei 580 mμ titriert. Trübung oder Fällung von Magnesiumhydroxyd stört die Calciumbestimmung nicht; sie wird vor der Mg-Bestimmung durch Salzsäure entfernt, der p_H-Wert mit Pufferlösung auf 10 gestellt, Eriochromschwarzlösung zugesetzt und die Mg-Titration bei 546 mμ durchgeführt. — *Ca- und Mg-Bestimmung mit Komplexon III, Phthaleinkomplexon als Indicator.* Das Absorptionsmaximum des Farbstoffs, sowie die Maxima der Verbindungen mit Ca und Mg liegen im Bereich 570—575 mμ. Für visuelle Titrationen ergeben sich dadurch Schwierigkeiten. Die spektralphotometrische Titration bei 546 mμ erlaubt aber eine genaue Bestimmung der Summe Calcium + Magnesium. Es wird bei p_H 10 mit Zusatz von 1 ml Phthaleinkomplexonlösung titriert. — Die Genauigkeit der Bestimmungen liegt in der Größenordnung von 0,5%, der Bereich der Reproduzierbarkeit ist noch enger.

H. Specker

W. A. C. Campen und L. J. H. Nijst[3] empfehlen folgende Arbeitsweise, um *vor der Bestimmung von Magnesium und Calcium die störenden Stoffe Eisen, Aluminium, Titan, Mangan und Phosphorsäure rasch zu entfernen.* Man fällt Mangan(II) mit Permanganat, Phosphorsäure mit Eisen(III)-chlorid und Al, Fe, Ti samt dem überschüssigen Permanganat durch Kochen mit Benzoesäure-Ammoniumbenzoatlösung (BBL). Die gravimetrischen oder komplexometrischen Bestimmungen von Ca oder Mg werden durch Benzoat nicht gestört. — *Ausführung. Herstellung von BBL.* Man erwärmt 90 g Benzoesäure + Wasser + 40 ml Ammoniak (D 0,91), bis sich alles gelöst hat, tropft weiteres Ammoniak bis zur Neutralität gegen Methylrot zu, kühlt ab, füllt auf 1 Liter auf und mengt mit einer Lösung von 102,5 g

[1] Fortuin, J. M. H., P. Karsten und H. L. Kies: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **10**, 356 (1954); vgl. diese Z. **145**, 271 (1955).

[2] Anderegg, G., H. Flaschka, R. Sallmann und G. Schwarzenbach: Helv. chim. Acta **37**, 113 (1954).

[3] Chem. Weekbl. **1955**, 186—188 [Holländisch].

Ammoniumbenzoat in Wasser, die man vorher mit Ammoniak neutralisiert und dann auf 1 Liter aufgefüllt hat. — *Entfernung von Mn, Al, Fe und Ti.* Man bringt die zu untersuchende salzsaure Lösung, die nicht mehr als 150 mg Fe, Al und Ti enthalten soll, auf ein Volumen von 100 ml, fügt 5 g NH_4Cl zu, neutralisiert mit Ammoniak gegen Methylrot und säuert mit 1—1,5 ml Eisessig an. Hierauf versetzt man für je 5 mg Mn mit mindestens 1 ml 1%iger $KMnO_4$-Lösung und kocht 2 min. Die Lösung muß dann noch violett sein, andernfalls ist weiterer $KMnO_4$-Zusatz notwendig. Nach Zufügen von 35—60 ml BBL und 2,5 ml 4 n Salzsäure kocht man 5 min, filtriert und wäscht mit einer Waschflüssigkeit, die 100 ml BBL und 20 ml Eisessig im Liter enthält. — *Arbeitsweise in Gegenwart von Phosphorsäure.* Man nimmt doppelt soviel Probe als oben angegeben, bringt auf ein Volumen von 100 ml und fügt 10 g NH_4Cl, sowie für je 25 mg P_2O_5 1 ml 10%ige Eisen(III)-lösung, jedoch maximal 4 ml, zu. Nach sorgfältigem Neutralisieren gegen Methylrot versetzt man mit 1 ml Eisessig und für je 5 mg Mn mit mindestens 1 ml 1%iger $KMnO_4$-Lösung und kocht 2 min. (Manganfreien Proben wird von vornherein ein Körnchen Manganchlorid zugegeben, damit ein Niederschlag entsteht, der die Abscheidung von Eisen(III)-phosphat erleichtert.) Man läßt abkühlen, füllt im Meßkolben auf 200 ml auf, versetzt eine Abnahme von 100 ml mit 1 ml Eisessig, 35 ml BBL und 2,5 ml 4 n Salzsäure und verfährt weiter wie oben.

Für die Calciumfällung als Oxalat in schwach saurem Milieu gibt W. A. C. Campen[1] folgende *Arbeitsvorschrift*: Man bringt die salzsaure Calciumlösung, die alles etwa vorhandene Eisen dreiwertig enthalten muß, auf ein Volumen von 100 ml (bei Gegenwart von viel Fe [> 25 mg] und Al auf 200 ml), fügt soviel 8 n Salzsäure oder 8 n Ammoniak zu, daß eine 10 ml 8 n Salzsäure entsprechende Säuremenge frei bleibt, versetzt mit 40 ml kalt gesättigter Ammoniumoxalatlösung (bei 200 ml Flüssigkeit mit 75 ml Oxalatlösung), kocht auf und bringt einen etwa entstandenen Niederschlag durch Zutropfen von 8 n Salzsäure wieder in Lösung. Dann fügt man langsam unter Rühren 15%ige Ammoniumacetatlösung zu, bis Calciumoxalat auszufallen beginnt, rührt ½ min, fügt einige Tropfen Bromphenolsulfophthaleinindicator und den Rest von 50 ml der Acetatlösung zu oder soviel, daß der Indicator gerade von Gelb nach Blauviolett umschlägt. Wenn nötig führt man den Farbumschlag durch Zugabe von 13,6 n Ammoniak herbei. Man beläßt auf dem kochenden Wasserbad, bis der Niederschlag kristallin wird, fügt nochmals 15 ml Ammoniumacetatlösung zu, rührt, beläßt 1 Std auf dem kochenden Wasserbad und filtriert danach ab. A. Kurtenacker

Eine direkte volumetrische Methode zur Bariumbestimmung mit Kaliumsulfatlösung unter Verwendung von *Tetraoxychinon als Indicator* gibt S. B. Deal[2] an. Als Endpunkt verwendet man das Verschwinden der vom Bariumsalz des Tetraoxychinons herrührenden Rotfärbung. Die umgekehrte Titration ist bereits mehrfach in der Literatur beschrieben worden[3]. Die Störung durch Phosphat, Carbonat und Sulfit kann durch Einhaltung des richtigen p_H-Wertes[3] umgangen werden. Calcium kann in verhältnismäßig hoher Konzentration zugegen sein, ohne zu

[1] Chem. Weekbl. **1955**, 188 [Holländisch]. Rijkslandbouwproefstation, Maastricht (Holland).

[2] Analyt. Chemistry **27**, 109—111 (1955). Radio Corp. of America, Lancaster, Pa. (USA).

[3] Schroeder, W. C.: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **5**, 403 (1933). Sheen, R. T., u. H. L. Kahler: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **8**, 127 (1936). Kahler, H. L.: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **12**, 266 (1940); vgl. diese Z. **98**, 282 (1934); **110**, 43 (1937); **125**, 126 (1943).

stören. Strontium veranlaßt viel zu hohe Ba-Werte. Von anderen Ionen stören in Konzentrationen von 1500 ppm. nicht: Ni, Cd, Mg, Mn, Zn, Hg^{II}, Cr^{III}, Co^{II}. Es stören jedoch: Pb, Al, Fe^{III}, Sn^{IV} und Cu. Es werden im allgemeinen etwas höhere Werte als bei der gravimetrischen Bestimmung erhalten. — *Ausführung.* Zu 20 ml Untersuchungslösung, die 10—50 mg Barium enthalten sollen, gibt man 20 ml Isopropylalkohol und 0,2 g Indicator (Dinatriumtetraoxychinon mit KCl im Verhältnis 1:300 verrieben). Nun titriert man mit 0,025 n Kaliumsulfatlösung schnell auf Rosafärbung und dann tropfenweise bis zum Farbumschlag in Orange.

K. Brodersen

Die papierchromatographische Trennung von Barium und Strontium wurde von J. Fouarge[1] mit Hilfe der radioaktiven Isotopen ^{131}Ba und ^{89}Sr untersucht. Da die schon beschriebenen Verfahren größeren Ansprüchen nicht genügen, wird zur Trennung ein Lösungsmittelgemisch aus 100 ml Methanol und 5 ml konz. Salzsäure vorgeschlagen, bei welchem der Unterschied in den R_i-Werten am größten ist, nämlich $R_i(Ba) = 0{,}1$; $R_i(Sr) = 0{,}3$. Auch Mischungen aus 100 ml Methanol und 10—20 ml konz. Bromwasserstoffsäure ergeben noch gute Trennfaktoren. Die Analyse wurde auf Streifen aus Whatman Papier Nr. 1 von 30—60 cm Länge und 1—25 cm Breite ausgeführt. Der Gehalt der Lösung an den Salzen lag zwischen 3 und 180 μg. Die Verteilung wurde mit dem Geiger-Müller-Zähler gemessen.

Für die chromatographische Trennung von Barium und Strontium auf Cellulosepulver verwendet J. Fouarge[2] zum Eluieren entweder Methanol, welches 1,2 n an Chlorwasserstoff ist + Wasser im Verhältnis 100:5 oder Methanol—Äther—12 n Salzsäure im Verhältnis 75:25:5. Besonders die zweite Mischung ist gut geeignet für eine quantitative Trennung, sowohl für Mengen von 200 μg als auch für sehr kleine, wie Sr $< 0{,}001$ μg und Ba $< 0{,}8$ μg. Die 40 cm lange Säule mit 10,8 mm ⌀ wurde einige Tage mit 4 n Salzsäure digeriert, dann mit Wasser, Aceton und Äther gewaschen und an der Luft getrocknet. Die Untersuchung wurde mit den radioaktiven Isotopen ^{140}Ba und ^{90}Sr durchgeführt, die als Chloride verwendet wurden. Das Verfahren kann auch zur Trennung von ^{140}Ba und ^{90}Sr von ihren Zerfallsprodukten ^{140}La und ^{90}Y dienen.

G. Denk

Die Trennung der alkalischen Erden untereinander und von den Alkalimetallen, den Seltenen Erdmetallen und einigen anderen Elementen führen F. Nelson und K. A. Kraus[3] in Citratlösung durch Anionenaustausch aus. Die alkalischen Erden bilden in alkalischer Lösung Citratokomplexe, die von einem Anionenaustauscher in verschieden starkem Maße gebunden werden, so daß die alkalischen Erden in der Reihenfolge Barium, Strontium, Calcium, Magnesium eluiert werden. Dowex 1 wird durch 0,05 m Ammoniumcitratlösung (p_H etwa 7,5) vorbehandelt. Auf eine Säule von 0,27 $cm^2 \times 44$ cm werden 2 ml einer Lösung, die 0,014 m $^{140}BaCl_2$, 0,014 m $^{89}SrCl_2$, 0,014 m $^{45}CaCl_2$ und 0,03 m $MgCl_2$ enthält, gebracht. Durch 0,05 m Ammoniumcitratlösung werden nacheinander Barium, Strontium und Calcium eluiert. Zur Ablösung des Magnesiums muß eine 0,5 m-Citronensäurelösung verwendet werden (Elutionskurve im Orig.). Die Trennung des Berylliums von Magnesium ist unbefriedigend, weil die Elution des Berylliums mit 1 m Ammoniumcitratlösung bei p_H 8 sehr stark „schleppt". Unter geeigneten Bedingungen können auch andere Elemente in Citratlösung von den alkalischen Erden abgetrennt werden.

R. Klement

---

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **12**, 231—238 (1955). Univ. Lüttich (Belgien).
[2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **12**, 342—350 (1955). Univ. Lüttich (Belgien).
[3] J. Amer. chem. Soc. **77**, 801—804 (1955). Nation. Lab., Oak Ridge, Tenn. (USA).

Die optimalen Bedingungen für die Fällung von Radium als Sulfat mit Barium als Träger untersuchen O. Gübeli und H. Jucker[1]. Durch Reihenuntersuchungen an reinen verdünnten Radiumlösungen (Gehalt 0,07—1,4 μg Ra/Liter) werden folgende Bedingungen als die günstigsten ermittelt. Die Ra-Lösung wird auf einen Gehalt von 0,1 n H_2SO_4 gebracht und auf p_H 3,0 abgepuffert. Dann erwärmt man auf dem Wasserbad und tropft eine Lösung von 0,1 m Bariumchlorid aus der Mikrobürette zu. Anschließend wird abgenutscht, für welchen Zweck die Verff. eine der Hahnschen Nutsche ähnliche Filtrieranordnung verwenden. Die Aktivitätsbestimmung erfolgt nach dem Trocknen (12 Std bei 120° C) mit einem Stirnfensterzähler in stets gleicher Geometrie. Der Zähler ist in einem Bleigehäuse von 3 cm Wandstärke untergebracht. Wartet man bis zur Einstellung des radioaktiven Gleichgewichts mit dem Folgeprodukt ^{222}Rn (was bei den wie oben hergestellten Präparaten, wenn diese mit Cellophanklebestreifen verschlossen sind, nach etwa 40 Tagen der Fall ist), so lassen sich in 100 ml Lösung noch 10^{-4} μg Ra auf 3% genau bestimmen. Da im allgemeinen eine derart lange Wartezeit für analytische Zwecke nicht geeignet ist, wird als sogenanntes „Schnellverfahren" die folgende *Arbeitsvorschrift* gegeben. Die Ra-haltige Lösung, die eine bekannte Menge Ba enthalten darf, wird auf einen bestimmten Ba-Gehalt eingestellt, auf p_H 3,0 gepuffert, zum Sieden erhitzt und tropfenweise mit einem 20%igen Überschuß von 0,1 n H_2SO_4 gefällt. Gemessen wird zu genau definiertem Zeitpunkt nach der Fällung, Filtration und Trocknung und der Anteil des Radons herauskorrigiert. 0,002 μg Ra/100 ml können auf 5% genau bestimmt werden. Der Gehalt der verwendeten Ra-Lösungen wird emanometrisch kontrolliert, im einzelnen werden folgende Effekte untersucht: Simultanfällung, sukzessive Fällung, Temperaturabhängigkeit, Korngröße und Mitfällung als Funktion des p_H-Wertes, Selbstabsorption, Folgeprodukte. F. Weigel

Zink. *Die Zinkbestimmung in kupferhaltigen Lösungen* läßt sich nach S. Z. Haider und M. H. Khundkar[2] billiger ausführen als nach der Methode von Rây u. Mitarb.[3], wenn man an Stelle von Chinaldinsäure 8-Oxychinolin verwendet. — *Ausführung.* Man gibt zur Lösung, die Zink und Kupfer enthält, Kaliumjodid im Überschuß und titriert das Kupfer durch jodometrische Titration von freigesetztem Jod mit Thiosulfatlösung. Nach Zugabe von 4—6 g Thioharnstoff löst sich CuJ zur farblosen Lösung. Man säuert mit verdünnter Essigsäure an, gibt 5 g Natriumacetat zu, erhitzt auf 60° C, fügt unter Rühren einen geringen Überschuß einer 2%igen alkoholischen Oxinlösung zu, erhitzt 3 min weiter, filtriert durch einen Glasfiltertiegel ab, wäscht mit warmem Wasser, trocknet bei 130 bis 140° C und wägt. Auch die bromatometrische Bestimmung des abfiltrierten Oxinats ist möglich. K. Brodersen

Für die jodometrische Schnellbestimmung von Zink und Kupfer nebeneinander ändern S. Z. Haider und M. H. Khundkar[4] das Verfahren von R. Lang[5] insofern ab, als sie bei der Kupferbestimmung dem Vorschlag von G. Bruhns[6] entsprechend Rhodanid zusetzen und bei der Zinkbestimmung in phosphorsaurer

[1] Helv. chim. Acta **38**, 485—491 (1955). Techn. Hochsch. Zürich (Schweiz).

[2] Analyst (London) **79**, 783—784 (1954). Univ. Dacca (Ost-Pakistan).

[3] Rây, P., u. N. K. Dutt: diese Z. **115**, 265 (1938/39). Rây, P., u. T. C. Sarkar: Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta **27**, 64 (1939); vgl. diese Z. **122**, 223 (1941).

[4] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **12**, 1—5 (1955). Univ. Dacca (Ost-Pakistan).

[5] Diese Z. **79**, 161 (1930).

[6] Chemiker-Ztg. **42**, 301 (1919).

Lösung arbeiten. Die Gesamtanalyse, die in 15 min durchgeführt werden kann, liefert Werte, die um weniger als 1% von der Theorie abweichen. — *Ausführung.* Zu der mit Natronlauge bis zur bleibenden Trübung neutralisierten Lösung fügt man 1—2 Tropfen verdünnte Phosphorsäure zu, versetzt dann mit KJ (1 g/g Cu), schüttelt um, fügt KSCN (8 g/g Cu) hinzu und titriert mit 0,1 n Thiosulfatlösung. Vor dem Endpunkt verdünnt man mit 50 –60 ml Wasser und titriert nach Stärkezusatz zu Ende. Nach Zugabe von 4 g K_2SO_4 und 3—4 g KJ läßt man aus einer Bürette 0,2 m $K_3[Fe(CN)_6]$-Lösung in 1 ml-Portionen zufließen. Das ausgeschiedene Jod wird nach jedesmaliger Zugabe mit $Na_2S_2O_3$-Lösung wegtitriert. Gegen Ende werden nur noch jeweils 0,5 ml Ferricyanidlösung zugegeben. Die Titration ist beendet, wenn nach 30 sec keine Blaufärbung mehr auftritt. Nach einem empirischen Faktor entspricht 1 ml 1 n $Na_2S_2O_3$-Lösung 0,0990 g Zink. G. Denk

Zur Abtrennung geringer Zinkmengen von Cadmium behandeln E. R. Baggott und R. G. W. Willcocks[1] die mit Jodid versetzte Lösung mit einem *Anionenaustauscher*, wobei Zink, wenn die Lösung sulfathaltig ist, im Gegensatz zu Cadmium, keinen Jodokomplex mit negativer Ladung bildet, der vom Austauscher zurückgehalten wird. Hierdurch ist die Abtrennung des Zink von bis zu 20000 Teilen und mehr Cadmium möglich. Die anschließende Zinkbestimmung wird in dem Eluat mit einer colorimetrischen Dithizonmethode vorgenommen. — *Ausführung.* Man löst die Probe, die nicht mehr als 1 g Cadmium und bis zu 0,75 mg Zink enthalten soll, in 50%iger Salpetersäure, gibt für 1 g Cd ungefähr 2,5 ml 50%ige Schwefelsäure zu, erhitzt zum Rauchen und erhält noch 5 min bei dieser Temperatur. Nach dem Abkühlen verdünnt man unter weiterem Kühlen mit 100 ml Zn-freiem Wasser und fügt 6 g KJ für je 1 g Cd zu. Ein in Gegenwart von Cu ausfallender Cu_2J_2-Niederschlag stört nicht. Inzwischen hat man die Austauschersäule mit dem Austauscherharz De-Acidite FF in der Sulfatform vorbereitet, indem man die Säule mit 15 mm ⌀ und einem Harzvolumen von 80 ml mit einer Lösung durchspült, die 50 g KJ und 25 g H_2SO_4 im Liter enthält. Die Lösung der Probe läßt man mit der Geschwindigkeit von 10—12 ml/min durch die Säule fließen und wäscht mit 5%iger KJ-Lösung, bis 300 ml Eluat gesammelt sind. 5—50 ml (je nach Zn-Gehalt) des durchgemischten Eluats werden in einem Scheidetrichter mit einigen Tropfen Bromkresolgrünindicator und der zur Blaufärbung gerade ausreichenden Menge 0,5 m Natriumacetatlösung versetzt. Hierauf gibt man 2 ml 50%ige Natriumthiosulfatlösung und genau 50 ml 0,002%ige Dithizonlösung in CCl_4 zu und schüttelt stark. Nach 2 min läßt man die organische Phase in einen zweiten Scheidetrichter ab, versetzt mit 10 ml gepufferter Sulfidlösung (s. unten) und 15 ml Wasser, schüttelt wieder 30 sec stark, filtriert die organische Phase durch ein trockenes Filter und mißt unverzüglich die optische Dichte in einer 1 cm-Zelle bei 535 mμ. Ein Blindwert (ohne Zink) wird abgezogen; der Zinkgehalt wird einer mit reiner Zinklösung aufgestellten Eichkurve entnommen. — *Gepufferte Sulfidlösung.* Man mischt Lösungen von 60 g $Na_2PO_4 \cdot 12H_2O$ und 2,5 g Na_2CO_3, ergänzt mit Wasser zu 1 Liter und stellt mit 5 n NaOH-Lösung mit Hilfe eines p_H-Meters auf p_H 11,0 ein. Indessen bereitet man eine NaHS-Lösung, indem man einen raschen H_2S-Strom durch eine 0,25 n NaOH-Lösung leitet, bis der p_H-Wert auf 8,0 gesunken ist. Zum Gebrauch werden 90 ml Phosphatlösung mit 10 ml NaHS-Lösung gemischt. K. Brodersen

Zur Trennung von Zink und Kobalt extrahieren H. A. Mahlman, G. W. Leddicotte und F. L. Moore[2] in salzsaurer Lösung mit Methyldioctylamin, gelöst

[1] Analyst (London) **80**, 53—64 (1955). P.O. Box 644, Kitwe (Nord-Rhodesien).
[2] Analyt. Chemistry **26**, 1939—1941 (1954). Nation. Lab., Oak Ridge, Tenn. (USA).

in Trichloräthylen. Das Zink geht aus mindestens 2 n salzsaurer Lösung quantitativ in die organische Phase, aus der es mit 0,05 n Salzsäure wieder herausgeholt werden kann. Die Vollständigkeit der Trennung wurde durch Beimengung radioaktiver Elemente kontrolliert. Kleine Mengen Kobalt (Cr^{III}, Mn^{II}, Fe^{III}, Ni^{II}) gehen mit dem Zink in die organische Phase. Sie werden aber daraus durch Waschen mit 3 n Salzsäure weitgehend wieder entfernt. — *Ausführung.* Die 3 n salzsaure Lösung des Zinksalzes schüttelt man 5 min mit dem doppelten Volumen einer 8%igen Lösung von Methyldioctylamin in Trichloräthylen. Die organische Phase wird mit dem gleichen Volumen gleich konzentrierter Salzsäure, als ursprünglich verwendet wurde, gewaschen. Das Zink wird dann wieder mit 0,05 n Salzsäure in die wäßrige Phase gebracht und als Zink-Quecksilberrhodanid gravimetrisch bestimmt. G. Denk

Quecksilber. *Ein spezifisches Reagens für einwertiges Quecksilber* ist nach Cl. Duval und C. Wadier[1] *Dimethyl-5,5-cyclohexandion-1,3.* In Lösungen mit dem p_H-Wert 1,5—2 bildet sich ein weißgrauer Niederschlag, der in 1 n Salpetersäure löslich ist. Dreiwertiges Eisen ergibt beim gleichen p_H-Wert eine braune Färbung, die in stärker saurer Lösung wieder verschwindet. Ist Quecksilber allein anwesend, dann können noch 8,7 μg in einem Tropfen (0,05 ml) nachgewiesen werden. Durch Zusatz eines Kristalls von Alkalifluorid ist die Reaktion auch neben Fe^{III} möglich, der Niederschlag erscheint dann grauschwarz, bei Gegenwart von Silbernitrat braunschwarz; in beiden Fällen sind noch 4 bzw. 2 μg Hg^I in einem Tropfen nachweisbar. Da die Zusammensetzung des Niederschlags wechselt, muß er für quantitative Bestimmungen wieder in Salpetersäure gelöst und das Quecksilber dann anderweitig bestimmt werden. G. Denk

F. Burriel-Martí und S. Arribas-Jimeno[2] prüften die Anwendbarkeit von Adsorptions- und Oxyadsorptionsindicatoren für die *Bestimmung der Quecksilber(I)-salze durch Fällungstitration mit $K_2Hg(SCN)_4$-Lösung.* Dabei entsteht ein Niederschlag, der aus einem Gemisch von $Hg_2(SCN)_2$ und $Hg(SCN)_2$ besteht[3]. Von Indicatoren wurden untersucht: Bromphenolblau, Kongorot, Alizarin S, von Indicatorsystemen[4] die Systeme von Benzidin, o-Dianisidin oder o-Tolidin einerseits, Fe^{3+}-, Cu^{2+}-, oder Vanadat-Ion anderseits. Für die Titration von Quecksilber(I)-perchlorat mit $K_2Hg(SCN)_4$-Lösung erwies sich nur das System Cu^{2+}/o-Tolidin als brauchbar. Der p_H-Wert der Lösung muß im Bereich 0,5—1,5 liegen; darüber und darunter ist der Indicatorumschlag schlecht. Die umgekehrte Titration von $K_2Hg(SCN)_4$ mit $Hg_2(ClO_4)_2$-Lösung in 100 ml Flüssigkeitsvolumen kann mit Bromphenolblau (0,5 bis 10 ml n $HClO_4$-Lösung) oder Fe^{3+}/o-Dianisidin (0—2,0 ml n $HClO_4$-Lösung) als Indicator durchgeführt werden. — Das Verfahren kann auch für die *Zinkbestimmung* dienen. Man versetzt mit gemessener überschüssiger Menge $K_2Hg(SCN)_4$-Lösung, läßt 1 Std stehen, filtriert dann, wäscht mit wenig Wasser (2 ml) und titriert im Filtrat den unverbrauchten $Hg(SCN)_4$-Rest mit Quecksilber(I)-nitrat- oder -perchloratlösung wie angegeben. Irmgard Schweitzer

Ein neuartiges Verfahren zur Quecksilberbestimmung gründen E. Gagliardi und W. Haas[5] auf die *Reaktion mit Thiobenzamid.* Kocht man eine 0,05—0,1 n salpetersaure Quecksilber(II)-nitratlösung mit einer 1%igen Lösung von Thiobenzamid

[1] C. R. Acad. Sci. (Paris) **240**, 433—435 (1955).

[2] An. Real. Soc. espaň. Física Quím., Ser. B, **50**, 185—194 (1954). Univ. Madrid.

[3] Vgl. F. Burriel-Martí und F. Lucena-Conde, Anal. chim. Acta (Amsterdam) **4**, 344 (1950); vgl. diese Z. **134**, 138 (1951/52).

[4] Sierra, F., u. Mitarb.: vgl. diese Z. **135**, 217 (1952); **138**, 127 (1953); **143**, 49, 124—126 (1954).

[5] Mikrochim. Acta (Wien) **1954**, 599—603. Univ. Graz.

in 60%igem Alkohol, so entsteht in Lösungen, die bis zu 14,7 mg Hg in 10 ml enthalten, eine schwarze kolloide Flüssigkeit oder ein schwarzer Niederschlag, bei Gehalten über 14,7 mg Hg in 10 ml ein gelber Niederschlag. Der Farbwechsel von Schwarz nach Gelb ist sehr scharf und gut reproduzierbar. Zur Durchführung der Bestimmung ergänzt man 1—10 ml der zu untersuchenden Lösung mit Wasser auf 10 ml, fügt zu jeder Lösung 1 ml Reagenslösung und erhitzt zum Sieden. In dem Volumen, in dem zum letztenmal die schwarze Fällung eintritt, sind 14,7 mg Hg enthalten. Wenn die zu untersuchende Lösung von vornherein weniger als 14,7 mg Hg enthält, fügt man eine bekannte Quecksilbermenge zu, bis die kritische Konzentration überschritten ist, und verfährt weiter wie angegeben. — Die Fehlergrenze des Verfahrens soll im Durchschnitt bei 0,26% liegen. Natriumnitrat und Ammoniumnitrat stören wenig, Kaliumnitrat sowie die Halogenide, Sulfate und Acetate der Alkalien und des Ammoniums dürfen nicht anwesend sein. As, Sb, Bi, Cu, Pb stören. Die folgenden Elemente stören nicht, wenn sie als Nitrate vorliegen: Al, Fe, Cr, Ni, Co, Mn, Zn, Cd, Mg, Ca, Sr, Ba. Höhere Salpetersäurekonzentrationen als 0,1 n stören. K. Brodersen

Bor. *Die Isotopenanalyse ganz oder teilweise deuterierter Borane* und einiger ihrer Derivate beschreiben W. S. Koski, P. C. Maybury und J. J. Kaufman[1]. Im einzelnen werden untersucht: B_2H_6 oder B_2D_6 (aus $LiAlH_4$ bzw. $LiAlD_4 + BF_3$-Ätherat), B_5H_9 oder B_5D_9 (aus der therm. Zersetzung von B_2H_6 bzw. B_2D_6 bei 180° C), B_5H_{11} oder B_5D_{11} (hergestellt durch Pyrolyse von Diboran bei 120° C), B_4H_{10} bzw. B_4D_{10} (durch Hydrierung von B_5H_{11} oder B_5D_{11} gewonnen), Trimethylborazol, Bortriäthyl und Bor (sek.)-Tributyl. Die weitgehend gereinigten Untersuchungssubstanzen (Kontrolle der Reinheit mittels UR-Spektrum und Dampfdruck) werden über auf 500—800° C erhitztes metallisches Uran geleitet, wobei B, C und N sich mit dem Uran zu Nitriden, Carbiden bzw. Boriden verbinden und H bzw. D als gasförmiges H_2, D_2 oder HD frei werden. Das so gewonnene Gemisch der Wasserstoffisotope wird in eine Meßzelle für Wärmeleitfähigkeit nach P. C. Maybury und W. S. Koski[2] oder N. R. Trenner[3] gebracht und die relative Wärmeleitfähigkeit Λ_{Probe} durch Vergleich mit einem Standardgas (gewöhnlich B_2H_6 oder B_5H_9 „normaler" Isotopenzusammensetzung) gemessen. Das Verhältnis $R = \Lambda_{Probe} : \Lambda_{Standard}$ ist bei konstantem Standard eine lineare Funktion des D-Gehaltes der Probe. Der Prozentgehalt an D wird einer Eichkurve entnommen, in der R gegen $\%D_2$ aufgetragen ist. Diese Eichkurve wird durch Messung von Proben bekannten Deuteriumgehaltes, die man sich durch Mischung der reinen Komponenten herstellt, erhalten. F. Weigel

Zur Bestimmung von Borhydrid schlagen H. C. Brown und A. C. Boyd, jr.[4] eine argentometrische Methode vor, die auf der Umsetzung: $BH_4^- + 8Ag^+ + 8OH^- = 8Ag + H_2BO_3^- + 5H_2O$ beruht. Zur Komplexierung des Silber-Ions in der alkalischen Lösung wird dem Ammoniak das Äthylendiamin vorgezogen.

Die Analysenergebnisse stimmen mit den nach der Jodatmethode[5] erhaltenen Zahlen gut überein. Diese Methode wird als die zur Zeit beste Methode angesehen, wenn das Reaktionsgemisch angesäuert werden darf. Ist dies nicht der Fall, so ist das neue argentometrische Verfahren vorzuziehen. Die Reaktion von Borhydrid

[1] Analyt. Chemistry **26**, 1992—1994 (1954). J. Hopkins Univ., Baltimore Md.
[2] J. chem. Physics **21**, 742 (1953).
[3] J. chem. Physics **5**, 382 (1937).
[4] Analyt. Chemistry **27**, 156—158 (1955). Purdue Univ., Lafayette, Ind. (USA).
[5] Lyttle, D. A., E. H. Jensen und W. A. Struck: Analyt. Chemistry **24**, 1843 (1952); vgl. diese Z. **140**, 450 (1953).

mit Jodat verläuft bedeutend langsamer als die mit Silberlösung. Das argentometrische Verfahren wird durch $KClO_3$, Natriumformiat, Äthanol, Aceton, Cyclohexanon nicht beeinträchtigt, jedoch stört Benzaldehyd. Die Silberreaktion kann auch zum empfindlichen Nachweis von Borhydrid dienen. — *Nachweis.* Man fügt zu 1 Tropfen 1 m $AgNO_3$-Lösung in konz. Ammoniak auf einer Tüpfelplatte 1 Tr. der Borhydridlösung. Die Grenzkonzentration beträgt $2{,}5 \cdot 10^{-5}$ m Borhydrid-Ion. — *Quantitative Bestimmung.* Man mischt 25 ml 0,2 n $AgNO_3$-Lösung mit 25 ml 0,7 m Äthylendiaminlösung (40 g/Liter) und fügt unter Schütteln 2 ml der Hydridlösung zu. Man filtriert sofort durch einen Glassintertiegel feiner Porosität unter geringem Vakuum, wäscht dreimal mit 10—20 ml Wasser um alles Ag^+ aus dem Silberniederschlag zu entfernen. Der Niederschlag darf während des Waschens nicht trockengesaugt werden. Das Filtrat wird mit 5 ml starker Salpetersäure angesäuert, mit 2 ml Eisen(III)-ammoniumsulfatlösung als Indicator versetzt und in bekannter Weise mit NH_4SCN-Lösung titriert. A. Schleicher

Die Möglichkeiten einer flammenphotometrischen Borbestimmung untersuchten J. A. Dean und C. Thompson[1]. Boroxyd gibt in der Sauerstoff-Acetylenflamme ein Molekülspektrum, dessen Maxima bei 492, 518 und 546 mμ zur Messung verwandt werden. Als Untergrund werden die danebenliegenden Minima benutzt. Die Borverbindungen werden vor dem Zerstäuben in 50%igem Methanol gelöst. Eisen, Aluminium, Calcium und Magnesium stören in größeren Mengen. Es wird empfohlen, ein Flammenphotometer mit Elektronenvervielfacher zu verwenden, das bei einer Spaltbreite von 0,03 mm noch Messungen gestattet. Andernfalls sind noch zahlreiche Störungen zu erwarten. Die unterste Meßgrenze liegt bei 1—3 ppm. Bor, das Optimum der Anwendbarkeit bei 50—200 ppm. Bor, die Fehlergrenze des Verfahrens bei 2%. H.-F. Kurandt

Die Entfernung der Kohlensäure bei Borsäuretitrationen mit Natronlauge läßt sich nach Angabe von H. Jackson und R. E. Bailey[2] erreichen, wenn man durch die auf p_H etwa 3 gebrachte Lösung 10—15 min lang einen Luftstrom von 2,5 bis 3 Liter je Minute strömen läßt. Man vermeidet so Borsäureverluste, die eintreten, wenn man die Kohlensäure durch Kochen entfernt. Nach der Kohlensäureentfernung bringt man auf p_H 5,7, gibt 15 g Mannit zu und titriert weiter auf p_H 8,6. Hierzu werden in der Regel 0,15 ml 0,1 n Natronlauge benötigt. K. Brodersen

Die colorimetrische Bestimmung von Borat mit dem Polyvinylalkohol-Borat-Jodid-Komplex[3] haben R. F. Muraca und E. S. Jacobs[4] überarbeitet und kommen zu folgender *Arbeitsvorschrift*: In einen 10 ml-Meßkolben gibt man 2 ml 1%ige Polyvinylalkohollösung (10 g PVA unter heftigem Rühren in 1 Liter H_2O von etwa 75° C eintropfen lassen, bis die Lösung klar und farblos ist, dann abkühlen), anschließend setzt man unter Umschütteln 2,5 ml neutrale Probelösung mit 0,75 bis 2,0 mg Bor und 4,0 ml 15%ige Schwefelsäure (150 ml konz. H_2SO_4 + 850 ml H_2O) zu. Nach dem Verdünnen auf etwa 8 ml mischt man gut durch, gibt 0,50 ml 0,02 n Jodlösung zu, füllt zur Marke auf und läßt zur Farbentwicklung 1 Std stehen. Mit einer der Probe entsprechenden Wassermenge wird ein Blindansatz gemacht, gegen den die blaue Färbung bei 565 mμ gemessen wird. Die Eichkurve stellt man mit 0,0—2,0 ml Bor-Testlösung her (88,14 g $Na_2B_4O_7 \cdot 10\,H_2O$ in 750 ml Wasser lösen, mit Schwefelsäure neutralisieren und auf 1 Liter auffüllen. 100 ml dieser

[1] Analyt. Chemistry **27**, 42—46 (1955). Univ. Knoxville, Tenn. (USA).

[2] Analyst (London) **79**, 785—786 (1954). Brit. Aluminium Co. Ltd., Chalfont Park, Gerrards Cross, Bucks. (England).

[3] Wirth, C. M. P.: Chemist-Analyst **43**, 101 (1954); vgl. diese Z. **147**, 79 (1955).

[4] Chemist-Analyst **44**, 14—17 (1955). Lehigh Univ., Bethlehem. Pa. (USA).

Stammlösung auf 1 Liter verdünnen — 1 ml = 1,0 mg B). Die Färbung erfüllt nicht das LAMBERT-BEERsche Gesetz. Sollten Probelösungen stärkere Färbungen ergeben, die über den Bereich der Eichkurve hinausgehen, so ist ein neuer Ansatz mit einer geringeren Probemenge zu verarbeiten.

Folgende Ionen stören und müssen vorher entfernt werden: Sn^{2+}, AsO_2^-, Ag, Ba, Ca, Sr, Hg_2^{2+}, Ti^{3+}, Cr^{3+}, $[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[Fe(CN)_6]^{3-}$, wobei die letzteren vornehmlich durch ihre Eigenfärbung stören. Co, Cu, Fe^{3+}, Mn^{2+} und Ti^{4+} können bis 200 μg/ml anwesend sein, Cd, Ni, Zn und MoO_4^{2-} bis 400 μg/ml, Al, Hg^{2+}, Sb^{3+} bis 1000 μg/ml, AsO_4^{3-}, NH_4^+, Sn^{4+}, Oxalat, Acetat, Tartrat und Citrat bis 2000 μg/ml stören nicht. Na, K, Phosphat, Sulfat und Chlorid zeigen überhaupt keinen Einfluß. Einige organische Stoffe wie Aceton, Dioxan, Äthanol, Methanol, Ameisensäure und Pyridin zerstören die blaue Färbung, während Chloroform, Cyclohexan, Dichloräthan, Äther und Isoamylacetat das Jod extrahieren und dadurch die Färbung zum Verblassen bringen. Glycerin, Phenol und Zucker stören nicht. Die Abtrennung der störenden Stoffe geschieht entweder durch Sulfid-, Sulfat- oder Jodidfällung, durch Kationen-Austauscher oder Abtrennung des Bors als Trimethylborat nach der Destillations-Methode. Beleganalysen wurden nicht gebracht. H. POHL

Aluminium. *Für die komplexometrische Aluminiumbestimmung* geben H. FLASCHKA und H. ABDINE[1] eine neue Arbeitsweise an, die darin besteht, daß man einen Überschuß an zugesetzter Komplexonlösung mit Zinksalzlösung unter Verwendung des Redoxsystems nach E. G. BROWN und T. J. HAYES[2] zurücktitriert. Die Bestimmung ist auf $\pm$ 0,02—0,03 ml 0,01 m Maßlösung genau. Mg und Ca stören nicht, bei großen Ca-Gehalten muß in der Hitze gearbeitet werden. — *Ausführung.* Man versetzt die schwach saure Probelösung mit 0,01 m Komplexonlösung im Überschuß, neutralisiert gegen Methylrot, setzt auf je 50 ml Lösung 5 ml Puffer p_H 5 (27 g krist. Natriumacetat + 60 ml n Salzsäure im Liter) zu, erhitzt, hält 1—2 min im Kochen und kühlt dann rasch ab. Nach Zugabe von je 1 Tropfen der 1%igen Lösungen von $K_3Fe(CN)_6$ in Wasser und 3,3'-Dimethylnaphthidin in Eisessig titriert man mit 0,01 m $ZnCl_2$-Lösung auf Violett. Hierauf entfärbt man wieder mit etwas Komplexonlösung, titriert neuerlich wieder auf Violett, wiederholt das 2—3mal und nimmt das Mittel aus den Ablesungen. — Man kann auch die Probelösung mit Ammoniak auf p_H 1 bis höchstens 2 bringen, dann mit einem Komplexonüberschuß von mindestens 30% und 10 ml Puffer je 50 ml Titrationsflüssigkeit versetzen. Hierauf gibt man Indicator zu und titriert ohne zu erhitzen wie oben. Bei allen Titrationen sind etwa 0,08 ml 0,01 m Zinklösung als Indicatorkorrektur abzuziehen. A. KURTENACKER

E. WÄNNINEN und A. RINGBOM[3] versetzen zur *komplexometrischen Titration von Aluminium* ebenfalls mit einem Überschuß von Komplexonlösung und titrieren dann mit einer Zinksulfatlösung zurück, verwenden aber Dithizon als Indicator. — *Ausführung.* Zur Probelösung mit 0,2—0,5 Millimol Al gibt man eine Menge Komplexon III-lösung, die 0,3—0,7 Millimolen $Na_2H_2Y_2$ entspricht, stellt mit 10 ml einer Pufferlösung, die 1 Mol Essigsäure und 1 Mol Ammoniumacetat im Liter enthält, p_H 4,5 ein und versetzt mit so viel Alkohol, daß die Lösung daran 40 bis 50%ig ist. Dann fügt man 2 ml der höchstens einige Tage alten Indicatorlösung (0,25 g Dithizon im Liter Alkohol) hinzu und titriert mit 0,05 m Zinksulfatlösung

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1955**, 37—43. Univ. Graz.

[2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **9**, 6 (1953); vgl. diese Z. **143**, 211 (1954). Siehe auch H. FLASCHKA u. Mitarb., diese Z. **144**, 421 (1955). Mikrochim Acta (Wien) **1954**, 657; vgl. diese Z. **148**, 212 (1955).

[3] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **12**, 308—318 (1955). Akademi Åbo (Finnland).

bis zum scharfen Umschlag von Grünviolett nach Rot. — Die Pufferlösung darf nicht vor der Komplexonlösung zugegeben werden, da sonst viel zu niedrige Resultate erhalten werden.

M. P. Taylor[1] empfiehlt die *direkte komplexometrische Titration mit Hämatoxylin* als Indicator. Bei der Bestimmung muß die Aluminiumsalzlösung zur Komplexonlösung gegeben werden. Der Indicator schlägt von Gelb nach schwach Purpur um. Die Bestimmung wird nicht gestört durch Ca, Mg, Ba, Sr, CO_3^{2-}, SO_4^{2-}, NO_3^-, Cl^-, Br^-, J^-, Tartrat, Acetat. Eisen und Zink reagieren wie Al und werden mitbestimmt. Cu, Cr, Mn, Th, Ni, Bi, Sb, Cd, Co, Pb, Hg, Mo, Sn, HPO_4^{2-}, F^- stören. — *Ausführung.* Zu 10 ml 0,05 m Komplexonlösung gibt man 0,5 ml Hämatoxylinlösung und einige Tropfen 40%ige Ammoniumacetatlösung und läßt dann die Lösung des Aluminiumsalzes aus der Bürette bis zur bleibenden Purpurfärbung zufließen. Dann bringt man die Lösung mit 10 ml Ammoniumacetatlösung und 2 ml 2 m Essigsäure auf p_H 6 (Indicatorpapier), erhitzt zum Sieden und titriert mit der Al-Salzlösung wieder auf Purpurfarbe. Die Temperatur soll mindestens noch 70° C betragen. — Zur Darstellung der Indicatorlösung löst man 0,5 g Hämatoxylin unter gelindem Erwärmen in 20 ml 0,05 m Salzsäure, neutralisiert mit Natronlauge, verdünnt mit Alkohol auf 100 ml und läßt 12 Std stehen. G. Denk

Gallium. *Die Bestimmung von Gallium durch komplexometrische Titration* ist nach H. Flaschka und H. Abdine[2] möglich, indem man mit einem Überschuß von Komplexon versetzt und mit Bleisalzlösung zurücktitriert. Die Metalle Zink, Kupfer, Kobalt, Nickel und Eisen können durch Kaliumcyanid maskiert werden. Neben größeren Mengen Erdalkalien kann Gallium durch Rücktitration mit Zink- oder Kupfersalzlösungen ermittelt werden. — *Ausführung.* Die schwach saure Lösung wird mit einem Überschuß von 0,01 m Komplexonlösung, 3—4 Tropfen Pufferlösung p_H 10 (13,5 g NH_4Cl und 88 ml konz. Ammoniak zu 250 ml gelöst) und 3—4 Spatelspitzen Ammoniumchlorid versetzt, auf 80 ml verdünnt und je nach den Fremd-Ionen mit einer 0,01 m Lösung von Bleinitrat oder Ammoniumzinksulfat gegen Eriochromschwarz T nach Rot titriert und mit Komplexonlösung wieder auf Blau gebracht. Bei der Rücktitration mit Ammoniumkupfersulfatlösung wird die mit einigen Tropfen Eisessig angesäuerte Lösung mit 1-(2-Pyridylazo)-2-naphthol (PAN) als Indicator (0,1%ig in Methanol) auf Violett titriert und dann mit Komplexonlösung wieder auf rein Gelb gestellt. Auch Naphthidin-Cyanoferrat (bei der Zinktitration), Murexid (bei der Kupfertitration) sind als Indicatoren brauchbar.

Die direkte komplexometrische Bestimmung von Gallium gelingt nach G. W. C. Milner[3] bei Verwendung von Gallocyanin als Indicator bei p_H 2,5—3. Mit der Methode, die für Mengen von 0,25—50 mg Ga geeignet ist, können Legierungen analysiert werden, aus deren Lösungen das Gallium durch Extraktion mit Äther abgetrennt wird[4]. — *Ausführung.* Zur Probelösung gibt man 10 ml Eisessig, stellt durch Zutropfen von Ammoniak (D 0,88) mit Hilfe eines p_H-Meters den p_H-Wert 2,8 ein, fügt 5 Tropfen Indicatorlösung hinzu (100 mg Gallocyanin in 10 ml Eisessig) und rührt um, bis sich der blaue Farblack gebildet hat. Anschließend titriert man

[1] Analyst (London) **80**, 153—155 (1955). Beecham Res. Lab. Ltd., Brockham Park, Betchworth, Surrey (England).

[2] Mikrochim. Acta (Wien) **1954**, 657—667. Univ. Graz (Österreich).

[3] Analyst (London) **80**, 77—78 (1955). Atomic Energy Res. Establishment, Harwell (England).

[4] Milner, G. W. C., A. J. Wood und J. L. Woodhead: Analyst (London) **79**, 272 (1954); vgl. diese Z. **144**, 359 (1955).

unter Rühren mit einer 0,02 m, bei weniger als 2 mg Ga mit einer 0,002 m Lösung von Komplexon bis die Farbe nach Rot umschlägt. Das Endvolumen soll etwa 50—100 ml betragen. 1 ml 0,02 m Komplexonlösung entspricht 1,394 mg Gallium.

G. Denk

Thallium. *Ein gewichtsanalytisches Verfahren der Thalliumbestimmung* kann nach G. S. Deshmukh[1] darauf gegründet werden, daß *Thallium(I) mit seleniger Säure* in stark salzsaurer Lösung quantitativ unter Bildung von Tl^{III} und elementarem Se reagiert[2]. Man versetzt die zu untersuchende Thallium(I)-lösung mit einem Überschuß an wäßriger Selenigsäurelösung, macht mit konz. Salzsäure 4 n salzsauer, kocht 20—30 min am Rückflußkühler, läßt abkühlen, filtriert den Niederschlag von grauem, metallischem Selen in einen Filtertiegel, wäscht mit Wasser, Alkohol und Äther und trocknet bei 90° C bis zur Gewichtskonstanz. Die erhaltenen Werte stimmen mit den Resultaten der Jodatmethode sehr gut überein.

A. Kurtenacker

I. M. Issa und R. M. Issa[3] haben *die potentiometrische Titration mit alkalischer Permanganatlösung*[4] nunmehr auch zur Bestimmung von Thallium (Oxydation des einwertigen zum dreiwertigen Thallium) herangezogen. Auch dreiwertiges Thallium kann nach dieser Methode nach vorheriger Reduktion mit Schwefeldioxyd (in saurer Lösung) analysiert werden. Die Genauigkeit der Methode hängt allerdings nicht unbeträchtlich vom Gehalt der Lösung an Alkalihydroxyd ab: Wird 0,1 n Thalliumlösung mit etwa 0,1 n Permanganatlösung in 0,25—2,5 n Natronlauge titriert, dann liegt der Fehler bei 0,3%, bei stärkeren Verdünnungen bleibt er nur gleich, wenn die Lösung nicht mehr als 0,1 n an Natriumhydroxyd ist. 0,001 n Thalliumlösungen lassen sich unter diesen Bedingungen auf 0,7% genau, bei Herabsetzen des Alkalihydroxydgehalts auf 0,05 n jedoch auf 0,5% genau titrieren. Bei höheren Konzentrationen verläuft die Reaktion langsam, sie kann durch Erwärmen auf 40° C auf das dreifache beschleunigt werden. Natriumchlorid oder Tellursäure beschleunigen nur wenig, letztere bewirkt aber ausgeprägtere Äquivalenzpunkte. — Auch mikroanalytisch kann nach dieser Methode titriert werden: Bis hinab zu 5 μg Thallium in $5 \cdot 10^{-5}$ n Lösung werden bei Titration mit $3 \cdot 10^{-4}$ n Permanganatlösung noch auf 2% genau erfaßt, trotzdem dann der Potentialsprung im Äquivalenzpunkt nur noch 6 mV/0,02 ml des Titranden beträgt. K. Cruse

Seltene Erden. *Die radiochemische Bestimmung von Cer in Spaltprodukten* durch Extraktion von Ce^{4+} mit Methylisobutylketon beschreiben L. E. Glendenin, K. F. Flynn, R. F. Buchanan und E. P. Steinberg[5]. Das Verfahren wird mit der bislang meist üblichen Ce^{4+}-Jodatfällung [6, 7] verglichen und erweist sich an Wirksam-

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **12**, 319—322 (1955). Banaras Hindu Univ., Banaras (Indien).

[2] Vgl. G. S. Deshmukh und M. K. Joshi, Chem. Ber. **88**, 186 (1955); vgl. diese Z. **148**, 233 (1955).

[3] Analyst (London) **79**, 771—775 (1954). Cairo Univ., Giza (Ägypten).

[4] Issa, I. M., u. R. M. Issa: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **10**, 474 (1954); vgl. diese Z. **145**, 61 (1955).

[5] Analyt. Chemistry **27**, 59—60 (1955). Argonne Nation. Lab., Lemont, Ill.

[6] Ballou, N. E.: in Coryell, C. D., and N. Sugarman: Radiochemical Studies; The Fission Products. National Nuclear Energy Series Div. IV, Vol. 9, p. 1673, Mac Graw Hill, New York 1951.

[7] Boldridge, W. F., and D. N. Hume: in Coryell, C. D., and N. Sugarman: Radiochemical Studies; The Fission Products. National Nuclear Energy Series Div. IV, Vol. 9, p. 1693, MacGraw Hill, New York 1951.

keit und Schnelligkeit der Ausführung dieser überlegen. Der Verteilungskoeffizient zwischen organischer und wäßriger Phase durchläuft ein Maximum für eine Salpetersäurekonzentration von 8 m in der wäßrigen Phase. Nb^{5+}, Zr^{4+}, Th^{4+}, Np^{4+} und UO_2^{2+} werden mitextrahiert, lassen sich aber zum großen Teil bei der Rückextraktion oder durch eine vor der Oxydation $Ce^{3+} \rightarrow Ce^{4+}$ durchgeführte Extraktion abtrennen. — *Arbeitsvorschrift.* Zu einem aliquoten Teil (1—5 ml) der die Spaltprodukte enthaltenden Lösung gibt man 1 ml (= 10 mg) einer Cer-Trägerlösung (23 g Cer(III)-nitrat in 1 l Wasser, Gehalt durch Oxalatfällung bestimmt), 2 ml 2 m Natriumbromatlösung und genügend starke Salpetersäure, um eine Salpetersäurekonzentration von 8—10 m einzustellen. Die so vorbereitete Lösung wird in einen Scheidetrichter gegeben, der 50 ml vorbehandeltes Methylisobutylketon enthält. (Die Vorbehandlung des Ketons geschieht *unmittelbar vor Gebrauch* (beim Stehen heftige Reaktion!) durch Ausschütteln mit 50 ml 9 m Salpetersäure + 2 ml 2 m Natriumbromatlösung). Das Cer wird durch Schütteln (15—30 sec) in die Ketonphase extrahiert, die wäßrige Phase abgezogen und die Ketonphase 2 mal mit 10 ml 9 m Salpetersäure und einigen Tropfen 2 m Natriumbromatlösung gewaschen. (Wäßrige Phase und Waschflüssigkeiten sind vor dem Beseitigen mit Ammoniak zu neutralisieren.) Anschließend extrahiert man das Cer aus der Ketonphase in 5 ml Wasser + 2 Tropfen Perhydrol zurück, neutralisiert die wäßrige Phase mit 3—5 ml konz. Ammoniak, bis eben ein Niederschlag auftritt und säuert mit 1,5 ml 6 m Salpetersäure an. Dann wird mit Wasser auf 15 ml verdünnt, eben zum Sieden erhitzt und das Cer mit 15 ml gesättigter Oxalsäurelösung gefällt. Man kühlt sodann mit fließendem Wasser oder Eis 2—3 min lang ab, zentrifugiert, dekantiert und wäscht den Niederschlag mit 10 ml Wasser aus. Er wird dann unter Erwärmen in 1 ml 6 m Salpetersäure gelöst, mit Wasser auf 15 ml verdünnt und die Oxalatfällung wiederholt. Man filtriert auf eine gewogene Filterpapierscheibe ab und wäscht mit drei 5 ml-Portionen Wasser, dann mit drei 5 ml-Portionen Äthanol und drei 5 ml-Portionen Äther, trocknet im evakuierten Exsiccator, wägt und mißt die Aktivität des ausgefällten $Ce_2(C_2O_4)_3 \cdot 10\,H_2O$. Die Abtrennung dauert ungefähr 1 Std, die Ausbeute beträgt etwa 80%. F. Weigel

Die komplexometrische Bestimmung von Seltenen Erden kann nach H. Flaschka[1] auf drei verschiedene Arten durchgeführt werden, wobei stets auf 1 Atom Erdmetall 1 Mol Komplexon verbraucht wird. Die Genauigkeit beträgt bei jeder der drei Arbeitsweisen ± 0,01—0,02 ml 0,01 m Maßlösung. Aus dem Titrationsergebnis und der Auswaage der Oxyde kann das mittlere Atomgewicht der Erdmetalle berechnet werden. Zu den Versuchen dienten Y-, Sm-, Pr- und Gd-Salze. — *Ausführung. Direkte Titration.* Man versetzt die schwach saure Probelösung mit einigen Kristallen Seignettesalz oder Citronensäure sowie je 50 ml Lösung mit 5 ml Puffer, p_H 8—9, oder dem üblichen Puffer p_H 10 (13,5 g NH_4Cl + 88 ml konz. Ammoniak je 250 ml), wobei man erst nachträglich durch Zugabe von festem NH_4Cl auf p_H 8—9 (p_H-Papier) bringt. Hierauf fügt man Eriochromschwarz T-Indicator bis zur kräftigen Rotfärbung zu, erhitzt zum Sieden und titriert mit 0,01 m Komplexonlösung nach Reinblau. — *Rücktitration mit Zinklösung.* Man versetzt die schwach saure Lösung der Probe mit einer gemessenen, überschüssigen Menge 0,01 m Komplexonlösung, bringt wie oben auf p_H 8—9 und titriert nach Zugabe von Eriochromschwarz T mit 0,01m $ZnSO_4$-Lösung von Blau nach Rot. Zur Erhöhung der Genauigkeit gibt man etwas Komplexonlösung zu, titriert wieder auf Rot, wiederholt das mehrmals und nimmt das Mittel aus den Ablesungen. — *Redoxtitration*[2]. Die möglichst schwach

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1955**, 55—60. Univ. Graz.

[2] Vgl. Flaschka, H., u. Mitarb.: diese Z. **144**, 421 (1955); Mikrochim Acta **1954**, 657; **1955**, 37; vgl. diese Z. **148**, 211, 212 (1955).

saure Probelösung wird mit gemessener, überschüssiger Menge Komplexonlösung und je 50 ml Lösung mit 5 ml Puffer p_H 5 (27,2 g krist. Natriumacetat + 60 ml n Salzsäure im Liter), 1 Tropfen 0,1%iger wäßriger $K_3Fe(CN)_6$-Lösung und 1 Tropfen 1%iger Lösung von 3,3'-Dimethylnaphthidin in Eisessig versetzt. Man titriert nun mit 0,01 m $ZnSO_4$-Lösung auf Violett (gegen Schluß in langsamer Tropfenfolge), entfärbt mit etwas Komplexonlösung, titriert erneut auf Violett und wiederholt das 3—4mal. 0,08 ml 0,01 m $ZnSO_4$-Lösung sind als Indicatorkorrekturen abzuziehen. Erdalkalien stören nicht. H. Kurtenacker

Nach G. Brunisholz[1] eignet sich *Äthylendiamintetraessigsäure* auch zur *Trennung der Seltenen Erden*, welche damit stabile Komplexe vom Typ $[MeY]^-$ bilden. Die Verbindungen eignen sich besonders zum Anreichern der Ceriterden, entweder durch fraktionierte Fällung oder durch fraktionierte Kristallisation. — *Fraktionierte Fällung.* Zur Lösung der Chloride oder Nitrate gibt man das Ammoniumsalz der Äthylendiamintetraessigsäure, stellt p_H 2—3 ein und erhitzt unter Rühren auf 80° C. Wenn der p_H-Wert bei etwa 5 konstant bleibt, wird filtriert und mit warmem Wasser gewaschen. Das Filtrat wird wieder mit Salzsäure angesäuert und Fällung und Filtration werden so oft wiederholt, bis kein nennenswerter Niederschlag mehr auftritt. — *Fraktionierte Kristallisation.* Bringt man eine Lösung von Seltenen Erden, welche zu wenig Komplexon enthält, um alle Kationen komplex zu binden, bei p_H 4,5 unter Zugabe von Kochsalz zur Kristallisation, so sind im Niederschlag bevorzugt die schwereren Lanthaniden angereichert. — Die fraktionierte Kristallisation der Ammoniumsalze verläuft ähnlich. G. Denk

Über eine spektrophotometrische Bestimmungsmethode einiger Seltener Erdmetalle und von Yttrium mit Alizarinrot S berichtet R. W. Rinehart[2]. Da die Farbreaktion nicht spezifisch ist, ist das Verfahren nur für reine Lösungen anwendbar. Von Begleitmetallen kann man durch Ionenaustausch[3] oder durch Oxalatfällung trennen. — *Ausführung.* Die als Oxalate oder in salz- oder salpetersaurer Lösung anfallenden Proben werden geglüht, bzw. zur Trockne gedampft, mit Wasser und wenigen Tropfen verd. Salzsäure in Lösung gebracht und im Meßkolben aufgefüllt, so daß 3—5 ml Abnahme etwa 10—120 μg der Seltenen Erden bzw. 8—80 μg Yttrium enthalten. Entsprechende Anteile werden im 10 ml-Meßkolben pipettiert und mit 0,2 n Natronlauge gegen Phenolrot bis zum Umschlag nach Rot neutralisiert, dann wird bis zum Umschlag nach Gelb tropfenweise 0,03 n Salzsäure zugefügt, 0,500 ml Pufferlösung (2 n an Essigsäure und Ammoniumacetat), 2,0 ml 0,1%ige Alizarinrot S-lösung zugegeben, aufgefüllt und durchgeschüttelt. Nach 5 min werden die Rotfärbungen gegen einen Blindansatz in 10 mm-Küvette bei 550 mμ gemessen. Sie sind etwa 30 min konstant. Eichkurven für die verschiedenen Erdmetalle (La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb) sowie für Y werden mit Testlösungen aus reinsten in Salzsäure gelösten Oxyden aufgestellt. Sie erfüllen für die angegebenen Bereiche das Lambert-Beersche Gesetz. Beleganalysen zeigen gute Übereinstimmung mit den Werten, die nach anderen Verfahren gefunden wurden. H. Pohl

Eine schnelle Trennungsmethode von Seltenen Erdmetallen, die durch Spaltung von Uran entstanden sind, beschreiben J. G. Cuninghame, M. L. Sizeland, H. H.

[1] Helv. chim. Acta **38**, 455—459 (1955). Univ. Lausanne (Schweiz).

[2] Analyt. Chemistry **26**, 1820—1822 (1954). U.S. Radiolog. Defense Lab., San Francisco, Calif. (USA).

[3] Freiling, E. C., and L. R. Bunney: J. Amer. chem. Soc. **76**, 1021 (1954); Harris, D. H., and E. R. Tomkins: J. Amer. chem. Soc. **69**, 2792 (1947); Ketelle, B. H., and G. E. Boyd: J. Amer. chem. Soc. **69**, 2800 (1947); Mayer, S. W., and E. C. Freiling: J. Amer. chem. Soc. **75**, 5647 (1953).

Willis, J. Eakins und E. R. Mercer[1]. Sie benutzen Zeocarb 225 (16—27 μ) in Säulen von 3—4 mm innerem Durchmesser und 20—30 cm Länge, die auf 87° C geheizt werden. Man läßt die Lösung, die je 1 mg der Seltenen Erden in dem kleinstmöglichen Volumen 0,01—0,1 n Salzsäure enthält, mit der Geschwindigkeit von 10—12 ml/Std durch die Säule laufen und wäscht mit wenig Wasser nach. *Lanthan, Cer, Praseodym, Neodym, Prometheum, Samarium, Europium und Yttrium* werden laut abgebildeter Elutionskurve durch das Eluiermittel (1 m Milchsäure, die durch Ammoniak auf einen p_H-Wert 3,25 $\pm$ 0,03 eingestellt ist), das unter Druck durch die Säule gepreßt wird, in etwa 10 Std getrennt. Eine Anwendung für analytische Zwecke dürfte möglich sein. R. Klement

Über die Trennung der Seltenen Erden im inhomogenen Magnetfeld berichten I. Noddack und E. Wicht[2]. Wegen des Einbaus von 3 d-Elektronen besitzen die Seltenen Erden unterschiedliche magnetische Momente; Sc, Y und Lu sind diamagnetisch. Es gelingt nun, eine Anreicherung an paramagnetischen Ionen in Lösungen zu erhalten, wenn man sehr langsam in einer Capillare eine Lösung der Seltenen Erden durch ein starkes magnetisches Feld, das inhomogen sein muß, laufen läßt. Der Trenneffekt eines Durchlaufens ist größer als bei fraktionierten Kristallisationen. Die Möglichkeit der Trennung von anderen Stoffen mit verschiedenen magnetischen Momenten, z. B. organischen Molekülen fast gleichen Baues (Radikale), deuten die Verff. an. K. Brodersen

Zur polarographischen Bestimmung freien Cyanids in Gegenwart löslicher Sulfide und Cyanidkomplexverbindungen verwenden J. H. Karchmer und M. T. Walker[3] die anodische Stufe des Cyanids nach Entfernen der Sulfide mit Silbernitrat. Cyanidverluste durch Adsorption am gefällten Silbersulfid werden auf Grund statistischer Untersuchungen an über 60 synthetischen Beispielen durch einen empirischen Korrektionsfaktor ausgeglichen. — *Arbeitsvorschrift.* Die Probe entsprechend einem Gehalt von 0,25—10 mg Cyanid (und möglichst wenig Sulfid) wird mit 25 ml 0,5 n Natronlauge versetzt, mit Wasser auf 100 ml verdünnt und langsam

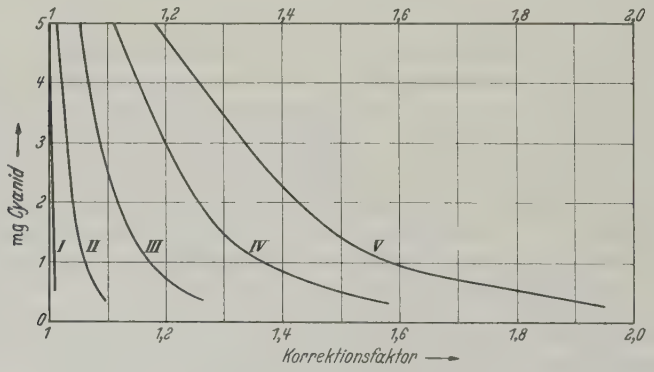


Abb. 1. Korrekturdiagramm. Die Kurven entsprechen einem Gehalt von I 2,5, II 25, III 100, IV 300 und V 750 mg Sulfid-Ion in 250 ml

[1] J. Inorganic Nuclear Chem. **1**, 163—164 (1955). Atomic Energy Res. Establ., Harwell und Atomic Weapons Res. Establ., Aldermaston (England).

[2] Chem. Techn. **7**, 3—5 (1955). Geochem. Inst. Bamberg.

[3] Analyt. Chemistry **27**, 37—41 (1955). Humble Oil and Refining Co., Baytown, Tex., (USA).

unter Rühren potentiometrisch mit 0,25 n Silbernitratlösung zwischen Silbersulfid- und Kalomelelektrode titriert bis erste Anzeichen des Äquivalenzpunkts erreicht sind und der gelöste Anteil Sulfid unter $5 \cdot 10^{-4}$ m liegt. Es dürfen hierbei nicht mehr als 46,8 mVal Silber verbraucht werden. Andernfalls muß stärker verdünnt und erneut titriert werden. Nach Ersatz der Sulfidelektrode durch eine Glaselektrode wird mit 0,4 m Borsäurelösung auf p_H 10,8 eingestellt, man läßt absitzen, dekantiert Lösung und Waschwasser des Niederschlags (dreimal Waschen) und füllt auf 250 ml auf. Ein aliquoter Teil der Lösung wird nach Einsetzen der Tropfelektrode 5 min mit Stickstoff durchlüftet und von —0,8 V beginnend in positiver Richtung bis —0,1 V polarographiert. Die erste Stufe entspricht dem Sulfid, die Cyanidstufe liegt zwischen —0,4 und —0,2 V. Aus dem Vergleich der Stufenhöhe mit Eichaufnahmen wird der Cyanidgehalt bestimmt und unter Berücksichtigung des titrierten Sulfidgehaltes der wahre Cyanidgehalt aus dem Diagramm der Abb. 1 abgelesen. Bei Konzentrationen zwischen 0,02 und 1,0 g Cyanid und 0,1—30 g Sulfid/l liegt der Fehler zwischen 13 und 3%. K. Cruse

Eine Methode der Cyanatbestimmung bei Anwesenheit störender Substanzen mit Hilfe von Ionenaustauschern beschreiben W. H. R. Shaw und J. J. Bordeaux[1]. Man trennt zunächst alle Kationen mit dem Ionenaustauscher (Natriumform) ab, hydrolysiert das CNO^- mit verdünnter Säure zum Ammonium-Ion, trennt dieses mit dem Ionenaustauscher von störenden Anionen ab und colorimetriert das eluierte Ammonium-Ion mit Nesslers Reagens. Die Methode eignet sich besonders zur Bestimmung von 0,04—0,2 mmol CNO^- je Liter, die Genauigkeit beträgt 1,5%. — *Ausführung.* Zur Untersuchungslösung gibt man einige Tropfen eines Citratpuffers und Bromthymolblauindicator. Man titriert mit Natronlauge oder Schwefelsäure auf Grünfärbung und gibt die Lösung in die Austauschersäule, die einen Kationenaustauscher (z. B. Dowex 50) in der Natriumform enthält. Man läßt mit einer Geschwindigkeit von 1 Tropfen in 3 sec durchlaufen, wäscht bis Erhalt von 90 ml Eluat, versetzt dieses mit 10 ml 1,0 n Schwefelsäure und läßt 10 min stehen. Inzwischen regeneriert man die Säule mit einer Mischung aus 90 ml Wasser und 10 Tropfen 4 m Natronlauge und wäscht nach. Die hydrolysierte Lösung, die nun NH_4^+-Ionen enthält, wird auf die Säule gegeben, die man wie oben angegeben wäscht. Die Eluate, die die störenden Anionen enthalten, werden entfernt. Man eluiert nun die Ammonium-Ionen mit der obengenannten Mischung aus Wasser und Natronlauge mit einer Durchflußgeschwindigkeit von 1 Tropfen in 2 sec bis 100 ml Eluat gesammelt sind. Man versetzt dieses mit 4 ml Nesslers Reagens (alkalische K_2HgJ_4-Lösung), läßt 15 min stehen und colorimetriert wie bei Ammoniumbestimmungen. K. Brodersen

Eine jodometrische Methode der Rhodanidbestimmung gibt B. R. Sant[2] an. Man versetzt mit einem Boraxpuffer (p_H 9—10), gibt einen Überschuß an Jodlösung zu und titriert mit arseniger Säure unter Verwendung von Stärke als Indicator zurück. Die Genauigkeit beträgt bei Titrationen mit 0,01—0,05 n Lösungen $\pm$ 0,2% und besser und entspricht somit der bei dem klassischen Verfahren nach Volhard. — *Ausführung.* In einem 250 ml-Jodzahlkolben fügt man zur Rhodanidlösung, die verdünnt sein soll, einen Überschuß eingestellter (0,1—0,01 n) Jodlösung und 40 bis 50 ml Boraxpufferlösung, die man aus 8 g Borax, 4 g Borsäure und Auffüllen auf 100 ml herstellt. Man kühlt mit Eis, und titriert nach 30 min mit 0,1 n Arsenitlösung (Stärke als Indicator) zurück. K. Brodersen

---

[1] Analyt. Chemistry **27**, 136—138 (1955). Univ. Austin, Texas (USA).

[2] Chem. Ber. **88**, 581—583 (1955). Banaras Hindu Univ., Banaras (Indien).

Einen Germanium-Mikronachweis für 0,4 μg in 0,05 ml beschreibt G. S. Deshmukh[1]. Man versetzt die frisch bereitete gelbe Lösung aus Ammoniummolybdat und Hydroxylaminsulfat oder -hydrochlorid warm mit der neutralen, germaniumhaltigen Untersuchungslösung. Nach dem Aufkochen resultiert eine grüne bis blaugrüne Färbung, die beim Abkühlen verschwindet, aber durch Kochen wiedererhalten werden kann. Arsenat und Phosphat stören in 10fachem Überschuß nicht. Oxydations- und Reduktionsmittel sowie Ionen, die als Molybdate gefällt werden, stören. Die Intensität der Färbung hängt vom Germaniumgehalt ab. Die Methode wird sich zur quantitativen Germaniumbestimmung eignen.

K. Brodersen

Zinn. *Zinn(IV)* ist nach Untersuchungen von V. Patrovský[2] photometrisch mit Hilfe von *Morin* bestimmbar. In schwach salzsaurer Lösung liefert dieses mit Zinn(IV) eine gelbe Färbung, die sich auch in Gegenwart von Kupfer ungestört ausbildet. Diese Färbung läßt sich mit Äthylacetat nur unvollkommen zu einer intensiv grün fluorescierenden Flüssigkeit ausschütteln. Man führt die Zinnbestimmung daher besser in wäßriger Lösung aus. Die optimale Säurekonzentration ist 0,4 bis 0,45 n Salzsäure. Die Bestimmung läßt sich in Gegenwart eines Überschusses von Cu, ferner von Pb, Fe^{II}, Cd, Zn, As, Bi, P, Ca, Mg und Na sowie neben geringeren Mengen Al und Fe^{III} ausführen. Sb, Ti, Mo, W, Ta, Nb, Zr, Th, Fluoride, Oxalate und ein Tartratüberschuß stören. Fe^{III} kann vorher mit Thioglykolsäure reduziert werden. Die Resultate sind sehr befriedigend. — Das Reagens bereitet man durch Auflösen von 0,2 g reinstem Morin in 50 ml Äthanol und Auffüllen zu 100 ml mit Wasser. Die Eichlösung soll 1,72 mg Sn^{4+} in 1 ml enthalten. Die betreffende Menge Lösung versetzt man mit 2 ml konz. Salzsäure, 5 ml Wasser, 2 ml Reagens und ergänzt mit Wasser auf 50 ml. 0,5 min nach dem Mischen ermittelt man die Extinktion in einer 1 cm-Küvette bei 4300 Å. Aus den Meßdaten konstruiert man die Eichkurve. — *Zinnbestimmung in Bronzen.* Je nach Zinngehalt löst man 0,1 –0,3 g der Metallprobe in der geringstmöglichen Menge Salpetersäure und 0,5 ml Salzsäure und dampft zur Trockne ein. Den Rückstand befeuchtet man mit konz. Salzsäure und bringt erneut zur Trockne. Man löst nun in 2 ml Salzsäure, verdünnt mit 10 ml Wasser, kühlt ab, fügt 2 ml Reagens hinzu, füllt mit Wasser auf 50 ml auf und mißt die Extinktion nach dem Schütteln.

H. Freytag

Eine Trennung von Zinn, Antimon und Tellur führen G. W. Smith und S. A. Reynolds[3] mit Hilfe des Anionenaustauschers Dowex 1 in Oxalat-Form aus. Sie benutzen die radioaktiven Isotopen ^{113}Sn, ^{124}Sb und ^{125}Te nach der Oxydation mit Chlor und Mischung mit 0,1 m Oxalsäure. Die Trennung erfolgt auf einer Säule von 10,5 cm $\times$ 0,0384 cm^2. Durch 0,1 m Oxalatlösung werden zuerst Tellur und danach Antimon(V) eluiert, während Zinn(IV) anschließend durch 1 m Schwefelsäure abgelöst wird. Die Trennung in analytischem Maßstabe dürfte möglich sein[4].

R. Klement

---

[1] Naturwissenschaften **42**, 70 (1955). Banaras Hindu Univ., Banaras (Indien).

[2] Chem. Listy **48**, 1694—1695 (1954) [Tschechisch]. Zentrales geol. Inst., Prag.

[3] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **12**, 151—153 (1955). Natio. Lab. Oak Ridge, Tenn. (USA).

[4] Die analytische Trennung des Zinn(IV) von Arsen(V) und Antimon(V) gelingt nach im Gange befindlichen Versuchen von R. Klement und A. Kühn an Anionenaustauschern in Sulfid-Form, wenn die drei Elemente als Thiosalze vorliegen. Die vollständige Trennung von Arsen und Antimon auf diesem Wege ist noch nicht geglückt, weil Thioantimonat außerordentlich fest auf dem Austauscher haftet (der Ref.).

Blei. T. L. Marple und L. B. Rogers[1] haben die *polarographische und coulometrische Bestimmung geringster Bleimengen* dadurch verbessert, daß sie die bereits mehrfach beschriebene, erhöhte Empfindlichkeit der Diffusionsstromanzeige an festen, rotierenden Elektroden ausnützten. Allerdings wird in der in Abb. 1 angegebenen Anordnung nicht die amalgamierte Platindrahtelektrode, sondern die ihr benachbarte Lösung mittels eines rotierenden Glaszylinders bewegt, wobei sie gleichzeitig gegen Luftzutritt geschützt ist. — Die *Polarographie* von 10^{-3} m Bleilösungen in 0,1 m Kaliumchloridlösung von —0,2 bis —1,0 V (alle Angaben gegen die gesätt. Kalomelelektrode) ist in dieser Anordnung auf 3% genau reproduzierbar. Die Diffusionsstromschwankungen betragen in $5 \cdot 10^{-6}$ m Lösungen $\pm$ 15,9%, in der Grundlösung $\pm$ 5%. Die Analyse von 10^{-6} m Lösungen wird daher als die untere Grenze angesehen, bis zu der Bestimmungen durch Vergleich mit Standard- und Blindproben möglich sind. — Zur *Coulometrie* wird eine früher beschriebene Apparatur[2] verwandt, welche die Abscheidung des Bleis bei genau 1,0 V erlaubt. Bei Gehalten von $5 \cdot 10^{-5}$ bis 10^{-7} m werden hierzu 5—7 min entsprechend einer Strommenge von 1 μC benötigt. Nach Umpolen wird dann von —0,7 V beginnend bis zu —0,2 V mit einer sekundlichen Spannungsänderung von 8,3 V die Wiederauflösung des Bleis innerhalb etwa 1 min bewirkt und gleichzeitig die i — t-Kurve registriert (Speedomax Recorder), anschließend planimetrisch ausgewertet. Das Potential der Elektrode darf höchstens dem der gesätt. Kalomelelektrode gleich werden, da die Analyse bei positiveren Potentialen durch Quecksilberauflösung gefälscht wird. Wird die Geometrie der Anordnung genau konstant gehalten und wird mit Blindproben verglichen, so liegt der Fehler bei Analysen von $2{,}5 \cdot 10^{-6}$ bis $5 \cdot 10^{-5}$ m Lösungen bei 5% mit dem Vorteil ihrer Ausführung innerhalb 10 min. Dabei stört ein Gehalt von 10^{-6} m Cadmium nicht. Auch verdünntere Lösungen (bis zu 10^{-8} m) sind coulometrisch analysierbar, wenn über Austauscher gereinigtes Wasser verwendet und auf höchste Reinheit der verwendeten Leitsalze geachtet wird. Als besonders zweckmäßig hat sich das Einschalten einer Vorelektrolyse der Grundlösung an Quecksilber bei —1,0 V während 2 Std erwiesen. Sie erübrigt sich bei Verwenden von 0,1 m Kaliumnitratlösung, doch sind stets Blindproben mit auszuwerten. Die amalgamierte Platinelektrode muß in Grundlösung und am besten bei einem Potential von —0,3 V aufbewahrt werden. K. Cruse

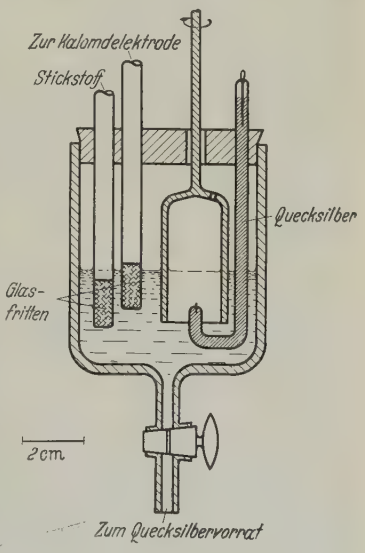


Abb. 1. Analysierzelle nach Marple und Rogers

In einer kurzen Notiz macht J. G. Maltby[3] auf eine mögliche Fehlerquelle bei der *Spurenbestimmung von Blei* aufmerksam, die durch den Bleigehalt der Email-

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **11**, 574—585 (1954). Inst. of Technology, Cambridge, Mass. (USA).

[2] Lord, jr. S. S., R. C. O'Neill and L. B. Rogers: Analyt. Chemistry **24**, 209 (1952); vgl. diese Z. **139**, 429 (1953).

[3] Analyst (London) **79**, 786—787 (1954). Distillers Co. Ltd., Great Burgh, Epsom, Surr. (England).

farbe der Graduierungsmarken von Meßpipetten verursacht wird. Diese wird von Ammoniumcitratlösung, die zur Bleibestimmung mit Dithizon in Nahrungsmitteln gebraucht wird, in einer solchen Menge abgelöst, die ausreicht, die vorher „bleifreie" Lösung mit Blei zu verunreinigen. Als Vorsichtsmaßregel empfiehlt es sich, von allen in Gebrauch befindlichen Meßpipetten die Farbe vorher mit einem geeigneten Lösungsmittel zu entfernen. H. Specker

Die Bleibestimmung mit Mercaptobenzthiazol[1] haben Ch. Cimerman und D. Bogin[2] zu einer *mikrogravimetrischen Methode* ausgearbeitet. Die Genauigkeit beträgt ± 0,3% bei Mengen von 2—10 mg Pb. — *Ausführung.* Man erhitzt 1—3 ml der Untersuchungslösung in einem Mikrobecher (Höhe 55 mm, Durchmesser 18 mm) auf dem Wasserbad und versetzt mit einer 1%igen Mercaptobenzthiazollösung in 2,5%igem Ammoniak unter Rühren mit einem gebogenen Glasstäbchen. Nach 20 min filtriert man die überstehende Lösung mit einem Porzellanfilterstäbchen ab, gibt 0,4 ml konz. Ammoniak zum Niederschlag, erwärmt 2—3 min in kochendem Wasserbad, filtriert, wäscht mit warmem Wasser, dann in Portionen mit 2,5%igem Ammoniak (insgesamt 4—8 ml) nach, trocknet bei 110° C und wägt. Der Faktor auf Pb ist 0,53068. K. Brodersen

Die jodometrische Bestimmung der höheren Blei- und Manganoxyde, wird nach R. Přibil und J. Číhalík[3] vorteilhaft in Gegenwart von Komplexon durchgeführt. Komplexon verhindert die Abscheidung von Bleijodid und bildet mit Eisen und Kupfer feste Komplexe, die mit Jodid nicht reagieren. In Verbindung mit komplexometrischen Titrationen kann man in einer Einwaage PbO_2 und PbO nebeneinander bestimmen oder den gesamten Mangangehalt in technischem Braunstein feststellen. — *Bestimmung von Bleidioxyd.* 0,2 g der feinst zerriebenen Probe (bei Halbmikrobestimmungen 0,03—0,05 g) versetzt man in einem Kolben mit Schliffstopfen mit 1,5—2 g (0,5 g) frisch gelöstem Kaliumjodid, fügt dann erst (nicht vorher!) 10 bis 15 ml (2—5 ml) 0,1 m Komplexonlösung und 10 ml (5 ml) 5%ige Essigsäure zu. Man rührt magnetisch oder schüttelt kräftig bis sich die Probe vollständig gelöst hat, was bis zu 15—20 min dauern kann. Dann verdünnt man etwas und titriert das frei gewordene Jod mit 0,05 n oder 0,1 n Thiosulfatlösung unter Zusatz von Stärkelösung. — *Bestimmung von PbO_2 und PbO nebeneinander.* Man bestimmt PbO_2 wie oben mit dem Unterschied, daß eine genau bekannte Menge 0,1 m Komplexonlösung zugegeben wird. Nach der Titration mit Thiosulfatlösung neutralisiert man mit Ammoniak gegen Methylorange, gibt 2 ml Pufferlösung (54 g NH_4Cl + 350 ml 35%ige Ammoniaklösung im Liter) und Eriochromschwarz T zu und titriert den Komplexonüberschuß mit 0,1 m $MgSO_4$-Lösung bis zum Farbumschlag blau-weinrot. Der Komplexonverbrauch entspricht dem Gesamtgehalt an Blei. Daraus wird der PbO-Gehalt berechnet. In Anwesenheit kleiner Mengen Cu, Zn oder dergleichen gibt man vor der Rücktitration etwas Kaliumcyanid zu. Der Gesamtbleigehalt kann auch in der salzsauren Lösung der ursprünglichen Probe durch unmittelbare Titration mit Komplexonlösung unter Zugabe einer kleinen Menge Mg-Komplexonat erfolgen. — *Bestimmung von Mangandioxyd.* Man behandelt die feinst zerriebene Probe im Prinzip ebenso wie bei der PbO_2-Bestimmung angegeben. Es werden folgende Mengen an Reagentien für 50 mg Einwaage verwendet: 10 ml 0,1 m Komplexonlösung und 0,5 g Natriumacetat + 10 ml 5%ige Essigsäure.

A. Kurtenacker

[1] Spacu, G., u. M. Kuraš: diese Z. **104**, 88 (1936).
[2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **12**, 218—226 (1955). Inst. Technol., Haifa (Israel).
[3] Chem. Listy **49**, 51—54 (1955) [Tschechisch]. Univ. Prag.

Die cerimetrische Bestimmung von Hypophosphit, die auch in Gegenwart von Phosphit und Phosphat anwendbar ist, wird von D. N. BERNHART[1] empfohlen. Die Oxydation von Hypophosphit zu Phosphit in schwefelsaurer Lösung mit Cer(IV)-lösung ist nach 1½ Std bei Zimmertemperatur bzw. 30 min bei 60° C vollständig. Der Überschuß an Ce^{IV} wird dann durch Titration mit Eisen(II)-lösung unter Verwendung von Ferroin als Indicator bestimmt. Durch 15 min Kochen mit überschüssiger Ce^{IV}-lösung werden sowohl Hypophosphit als auch Phosphit quantitativ zu Phosphat oxydiert, so daß auf diese Weise der Gesamtgehalt an niederwertigem Phosphor erfaßt wird. — *Arbeitsvorschrift.* A. *Hypophosphit.* Man versetzt die etwa 0,1 g Natriumhypophosphit enthaltende Probe mit 25 ml Schwefelsäure (1:4) und 50 ml 0,1 n Ce^{IV}-lösung. (56 g Hexanitratoammoniumcerat werden mit 56 ml 95%iger Schwefelsäure angeteigt und mit Wasser, das in 100 ml-Portionen zugegeben wird, zu 1 Liter verdünnt. Die Lösung wird gegen Eisen(II)-ammoniumsulfatlösung standardisiert.) Man läßt 2 Std bei Zimmertemperatur oder 30 min bei 60° C stehen, gibt dann 1 Tropfen Ferroinindicatorlösung zu und titriert mit 0,1 n Eisen(II)-ammoniumsulfatlösung bis zur bleibenden Rotfärbung. — B. *Hypophosphit und Phosphit.* Die zur Bestimmung kommende Probe, enthaltend die äquivalente Menge von etwa 0,05 g Natriumhypophosphit oder 0,1 g Natriumphosphit, wird in einem 250 ml-Becherglas mit 50 ml Schwefelsäure (1:4) und 50 ml 0,1 n Ce^{IV}-lösung versetzt und 15 min gekocht. Nach dem Abkühlen wird wie oben beschrieben mit Eisen(II)-ammoniumsulfatlösung titriert. — Bei nach Vorschrift A. durchgeführten Analysen von Gemischen, enthaltend etwa 60 mg H_3PO_2 und 0—5 mg H_3PO_3 waren die Fehler kleiner als ± 0,2%. H. SCHMIDT, Wiesbaden

Phosphate. *Ein coulometrisches Verfahren zur Bestimmung von Mikromengen Orthophosphat* wird von W. N. CARSON jr. und H. S. GILE[2] beschrieben. In Anlehnung an ein Verfahren von K. HELRICH und W. RIEMAN III[3] läßt man die Phosphatlösung durch einen Kationenaustauscher in der H-Form fließen. Die entstandene freie Phosphorsäure wird durch Differentialtitration mit elektrolytisch erzeugter Base unter Verwendung der Indicatoren Methylrot und Thymolblau titriert. Kationen (UO_2^{++}), sowie starke Säuren und deren Anionen (SO_4^{2-}, NO_3^-) stören nicht; schwache Säuren (Essigsäure) bzw. deren Anionen müssen vor der Titration entfernt werden. — *Arbeitsvorschrift.* Etwa 1 g des Austauschers wird in eine 3 ml-Glasfritte gegeben und mit CO_2-freiem Wasser bedeckt. Die 0,005 bis 0,05 Millimole Phosphat enthaltende und 1—2 n mineralsaure Probe wird auf die Fritte pipettiert und 5—7 min dort gehalten. Langsam läßt man dann die Lösung in das 8 ml-Titrationsgefäß, des von W. N. CARSON jr. und ROY KO[4] beschriebenen Apparates, fließen und spült mit 5 ml CO_2-freiem Wasser; bei Vorliegen von viel Eisen oder Aluminium wird mit 1%iger Salzsäure gespült. Nach Zusatz von 500 µl Kaliumbromidlösung (500 g/1000 ml) und 100 µl 0,1%iger Methylrotlösung werden die starken Säuren durch Zugabe von 0,1 n CO_2-freier, täglich frisch bereiteter Natriumhydroxydlösung etwas über den Methylrotneutralisationspunkt hinaus neutralisiert. Die Durchmischung erfolgt mit einem Magnetrührer. Dann wird 0,01 n Salpeter- oder Salzsäure solange zugegeben, bis der Neutralisationspunkt wieder erreicht ist, darüber hinaus gibt man 10—25 µl der Säure im Überschuß zu. Zur genauen Festlegung des Neutralisationspunkts werden dann die Elektroden

[1] Analyt. Chemistry **26**, 1798—1799 (1954). Victor Chem. Works., Chicago Heights, Ill. (USA).

[2] Analyt. Chemistry **27**, 122—123 (1955). General Electric Co., Richland, Wash.

[3] Analyt. Chemistry **19**, 651 (1947); vgl. diese Z. **133**, 206 (1951).

[4] Analyt. Chemistry **23**, 1019 (1951); vgl. diese Z. **136**, 129 (1952).

(Silberanode, Platinkathode) eingeführt und genau zum Endpunkt titriert, wobei eine Pufferlösung mit Indicator zum Vergleich dienen kann. Man fügt 100 μl 0,1%ige Thymolblaulösung zu und stellt genau die Zeit fest, die zur Erreichung des Titrationsendpunkts benötigt wird (auch hier empfiehlt sich die Verwendung einer Farbvergleichslösung). Die Berechnung erfolgt nach der Gleichung

$$\text{Gramm Orthophosphat/1000 ml} = 59{,}054\, it/S,$$

wobei S das Volumen der Probe in μl, t die Zeit in Minuten und i die Stromstärke mA bedeuten.

Phosphatbestimmungen mit Hilfe der Molybdänblaumethode im Konzentrationsbereich von 10—100 Teilen Phosphor je Billion werden durch Verwendung von beständigen Farbvergleichslösungen, so wie sie von E. P. Parry und A. L. McClelland[1] vorgeschlagen werden, wesentlich erleichtert. Mischungen von Kupfersulfat (0,40—3,40 ml $CuSO_4$-Lösung mit 0,00883 g Cu/ml) und Bromphenolblau (0,085—1,540 ml 0,01%ige Lösung) in einem Acetatpuffer von p_H 4,53 (Gesamtflüssigkeitsvolumen 30 ml) zeigten nach 24 Tagen noch keine Veränderung in ihrem Absorptionsspektrum, die Übereinstimmung ihrer Farbe mit der Farbe der unbekannten Phosphatlösung ist so gut, daß der Phosphorgehalt auf $\pm$ 5 Teile je Billion bestimmt werden kann. Die Standardisierung der Farblösungen erfolgt gegen eine bekannte Phosphatlösung; die Bedingungen sollen denen entsprechen, die auch bei der Bestimmung des unbekannten Phosphatgehaltes gegeben sind.

H. Schmidt, Wiesbaden

J. R. van Wazer, E. J. Griffith und J. F. McCullough[2] verwenden eine *automatische* p_H*-Titration für die Analyse von löslichen Phosphaten und Phosphatmischungen.* Die Methode ist geeignet zur Untersuchung von Ortho-(Mono-)phosphat und kettenförmig kondensierten (Poly-)Phosphaten einschließlich Pyro-(Di-) und Triphosphat. Die Methode basiert auf der Tatsache, daß die kettenförmig gebauten Phosphate zweierlei saure Gruppen haben; je ein Wasserstoff an den beiden Endgruppen ist schwach sauer, alle anderen sind stark. Die Titration zwischen etwa p_H 4,5 und 9 erfaßt alle schwach dissoziierenden H-Ionen und gibt damit die Summe von Orthophosphat und Endgruppen. Nach vollständiger Hydrolyse der kondensierten Phosphate zu Orthophosphorsäure gibt die Titration den P_2O_5-Gesamtgehalt. Außerdem kann der 3. Wasserstoff der Orthophosphorsäure, der normalerweise nicht titrierbar ist, der p_H-Titration zugänglich gemacht werden, wenn man nach Gerber und Miles[3] ein Kation anwendet, das Orthophosphorsäure als neutrales Salz ausfällt. Damit sind 3 Titrationen zur Identifizierung von Ortho-Polyphosphatgemischen ausreichend, wenn man sich mit der Summe der Polyphosphate (einschl. Pyrophosphat) zufrieden gibt. — *Arbeitsvorschrift.* Die Proben können außer Phosphaten starke Elektrolyte und nichtdissoziierende Verbindungen enthalten, aber keine schwach dissoziierenden Anionen. — *Titration 1.* Eine 0,5—0,75 g Substanz enthaltende Abnahme der zu untersuchenden Lösung wird mit Wasser auf 100—150 ml verdünnt. Der p_H-Ausgangswert muß bekannt sein, um die Gehalte an Na_2O, H_2O und P_2O_5 in der Probe zu bestimmen. Zuerst wird genügend 1 n Salzsäure zugefügt, um den p_H-Wert auf etwa 3 zu senken. Sodann wird die Lösung mit 0,1—0,15 n Natronlauge (carbonatfrei) bis über den Endpunkt (= 2. Wendepunkt) von etwa 9,5 hinaus potentiometrisch titriert. (Die genauen Wendepunkte schwanken je nach dem vorliegenden Phosphattyp, der

[1] Analyt. Chemistry **27**, 140—141 (1955). Univ. Storrs, Conn. (USA).

[2] Analyt. Chemistry **26**, 1755—1759 (1954). Publ. Health Serv., R. A. Taft San. Engng. Center, Cincinnati, Ohio (USA).

[3] Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **13**, 406 (1941).

Verdünnung, Anwesenheit von Neutralsalzen usw. um die Werte 4,5 und 9,5.) Die zwischen den beiden Wendepunkten der Titrationskurve verbrauchte Natronlaugenmenge entspricht den schwach sauren Gruppen. Die Genauigkeit der Titration beträgt 0,5%. — *Titration 2.* Ohne die Probe aus dem Titrimeter zu nehmen, fügt man soviel 1 n Salzsäure zu, daß der p_H-Wert bis etwa 3 sinkt. Dann wird mit NaOH eben über den 1. Wendepunkt bei p_H 4,5 hinaus titriert. Darauf werden 50 ml 1 n Silbernitratlösung zugesetzt und die Titration wird langsam (0,5 ml/min) bis zum Endpunkt bei etwa p_H 5 fortgesetzt. Wenn mindestens $^1/_3$ des P_2O_5-Gesamtgehalts als Orthophosphat vorliegt, kann die Silbernitratlösung direkt zu der Lösung von $p_H > 9{,}5$ zugegeben werden. Der p_H-Wert fällt dabei auf etwa 3. Wenn das nicht der Fall ist, muß wie oben beschrieben verfahren werden. Die Genauigkeit beläuft sich auf 5%. — *Titration 3.* Eine ebenso große Aliquote wie bei Titration 1 wird auf etwa 100 ml verdünnt. Nach Zufügen von 6 ml 6 n Salzsäure wird 8 Std lang am Rückflußkühler gekocht, ins Titrationsgefäß übergespült und mit 6 n Natronlauge (carbonatfrei) auf p_H 3 gebracht. Darauf wird wie bei Titration 1 fortgefahren. Die Titration erfaßt den Gesamtgehalt an P_2O_5 und ist auf 0,5% genau. — *Vorschrift für langkettige Polyphosphate.* Wenn bei Titration 2 kein Orthophosphat gefunden wurde, aber bei Titration 1 erheblich mehr Natronlauge verbraucht wurde als bei Titration 3, liegen langkettige Polyphosphate und/oder ringförmige Metaphosphate vor. Zur Bestimmung der durchschnittlichen Kettenlänge bei Abwesenheit von ringförmigen Metaphosphaten werden 5—50 g Phosphat in 100—250 ml Wasser gelöst. Eine Abnahme, die den Hauptteil dieser Lösung enthält, wird nach 1 titriert, 10 ml nach 3. — *Berechnungen.* Es bedeuten: A = ml NaOH, die nach Titration 1 zwischen den beiden Wendepunkten verbraucht werden; A_h = ml NaOH, die nach Titration 3 zwischen den beiden Wendepunkten verbraucht werden; D = ml NaOH, die verbraucht werden, um vom Ausgangs-p_H auf den Endpunkt bei ungefähr p_H 9,5 zu titrieren; E = ml NaOH, die verbraucht werden, um die Probe vom 1. Wendepunkt bei p_H 4,5 auf den Original-p_H-Wert (wenn $> 4{,}5$) zu titrieren; E' = ml NaOH, die verbraucht werden, um die Probe vom Original-p_H-Wert (wenn $< 4{,}5$) auf den 1. Wendepunkt zu titrieren; N = Normalität von NaOH; S = ml NaOH, die nach Titration 2 vom 1. Wendepunkt bei p_H 4,5 (vor der Zugabe von $AgNO_3$) bis zum Endpunkt bei etwa p_H 5 verbraucht werden; W = Probemenge je Abnahme. Gew.-% Gesamt-P_2O_5 = $7{,}1\frac{A_h \cdot N}{W}$; Prozent des P_2O_5-Gesamtgehaltes als Orthophosphat = $100\frac{S}{A_h}$; Prozent des P_2O_5-Gesamtgehaltes als Endgruppen = $100\frac{A-S}{A_h}$; Prozent des P_2O_5-Gesamtgehaltes als Mittelgruppen = $100\frac{A_h-A-S}{A_h}$ [m]. Gew.-% Ortho-P_2O_5 = $7{,}1\frac{S \cdot N}{W}$; Gew.-% Konstitutionswasser = $0{,}901\frac{(S+D)N}{W}$; Gew.-% Na_2O = $3{,}10\frac{(A_h+E)N}{W}$, wenn Original-$p_H > 4{,}5$[1]; Gew.-% Na_2O = $3{,}10\frac{(A_h-E')N}{W}$ wenn Original-$p_H < 4{,}5$[1].

Durchschnittskettenlänge der Polyphosphate (bei Abwesenheit von Ortho- und ringförmigen Metaphosphaten) = $\frac{(\text{Prozent-Gesamt-}P_2O_5)_2 W}{7{,}1\ N.A} = \frac{2A_h}{A}$; Prozent-Gesamt-$P_2O_5$ + Prozent-Na_2O + Prozent Konstitutionswasser = $100{,}0 \pm 0{,}5$[1].

Die Schärfe des 2. Wendepunktes kann durch Zusatz von NaCl zu der Probe verbessert werden (die Titrationskurve verschiebt sich dann etwas nach oben). — Für die Silbernitrattitration empfiehlt es sich, die Normalität der verwendeten

[1] Wenn ein reines Natriumphosphatgemisch vorliegt.

Natronlauge unter den Bedingungen dieser Titration zu bestimmen. — Liegen nur Ortho-, Pyro- und Triphosphat nebeneinander vor, so reicht die hier angegebene Vorschrift für eine Gesamtanalyse aus (indirekte Methode). Die Fehlergrenze beträgt einige Prozente. W. Dewald

S. Lindenbaum, T. V. Peters jr. und W. Rieman III[1] beschreiben *die Analyse von Mischungen kondensierter Phosphate durch Ionenaustauschchromatographie* als Folgerung aus früheren[2], auf Versuche gestützten theoretischen Ableitungen. Die Trennung von Mono- (PO_4^{3-}), Di- ($P_2O_7^{4-}$), Tri- ($P_3O_{10}^{5-}$), Trimeta- ($P_3O_9^{3-}$) und Tetrametaphosphat ($P_4O_{12}^{4-}$) erfolgt an Dowex 1-X 10 durch Elution mit Kaliumchloridlösungen steigender Konzentration, die auf die p_H-Werte 5 bzw. 7 abgepuffert sind. Verschiedene Lieferungen des Austauschers haben verschiedene Wirksamkeit, die mit Hilfe reiner Phosphatlösungen festgestellt werden muß. Der Austauscher wird in der Korngröße 100—200 mesh in Säulen von 3,8 cm² Querschnitt und 14 cm Höhe verwendet. Er wird mit Hilfe der Eluierlösung (1) vorbereitet. Am besten bewähren sich Eluierlösungen von Kaliumchlorid mit dem p_H-Wert 5,0. Diese werden in den Konzentrationen 0,250 m, 0,400 m und 0,500 m KCl, abgepuffert mit 0,005 m Acetatpufferlösung, angewendet und mit (1), (2) und (3) bezeichnet. Zu ihrer Herstellung wird reines, trockenes Kaliumchlorid auf 0,1% genau abgewogen und mit der Pufferlösung bis fast zum nötigen Volumen gelöst. Dann wird der p_H-Wert durch Zusatz von Salzsäure oder Kalilauge genau eingestellt, und danach wird die Mischung im Meßkolben zur Marke aufgefüllt. Zur Konservierung wird etwas Quecksilberjodid zugefügt. Die Phosphatbestimmung in den in einem selbsttätigen Fraktionssammler aufgefangenen Fraktionen erfolgt nach dem Verfahren von C. J. Barton[3]. Hierbei wird das Reagens dahingehend geändert, daß die doppelte Menge an Salpetersäure angewendet wird, um die Hydratation der Polyphosphate zu Monophosphat zu beschleunigen. — *Analysenverfahren.* Die Probe soll nicht mehr als 0,15 mmol Monophosphat, 0,075 mmol Diphosphat, 0,05 mmol Tri- oder Trimetaphosphat und 0,038 mmol Tetrametaphosphat enthalten. Sie wird in 2 ml Eluierlösung 1 gelöst und in die Säule einlaufen gelassen. Entsprechend der Wirksamkeit des Austauschers (hier verwendet „lot 2330-15") läßt man mit einer Geschwindigkeit von 0,6 ml/min 220 ml (1), dann 113 ml (2) und danach soviel Milliliter (3) durchlaufen, bis die Elution beendet ist. Für den hier verwendeten Austauscher enthalten die ersten 105 ml das Monophosphat, die nächsten 115 ml das Diphosphat, die folgenden Fraktionen von 141, 125 und 152 ml das Tri-, Tetrameta- bzw. Trimetaphosphat. (Für einen anderen Austauscher „lot 1195" sind die entsprechenden Werte 97, 143, 110, 100 und 150 ml.) Die Fraktionen können in Meßzylindern gesammelt und in Meßkolben verdünnt werden, um in aliquoten Teilen die Phosphatbestimmung auszuführen (Elutionskurven im Orig.). Die Verff. teilen Analysenergebnisse für die Trennung aller 5 Komponenten mit. Hierbei ist berücksichtigt, daß die einzelnen Komponenten zuvor auf ihre Gehalte an den verschiedenen Phosphaten untersucht worden sind. Mit Ausnahme von Monophosphat haben sich alle anderen Phosphate als Mischungen verschiedener kondensierter Phosphate herausgestellt. Unter dieser Berücksichtigung ist der Fehler für die einzelnen Bestandteile der untersuchten Analysenmischungen nicht größer als nur 0,2%! — Wenn die Probe nur Mono-, Di- und Triphosphat enthält, so genügt eine Säule von 6 cm Länge und eine 0,20 m

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **11**, 530—537 (1954). Rutgers Univ. New Brunswick, N. J. (USA).

[2] Beukenkamp, J., W. Rieman III and S. Lindenbaum: Analyt. Chemistry **26**, 505 (1954); vgl. diese Z. **146**, 366 (1955).

[3] Analyt. Chemistry **20**, 1068 (1948); vgl. diese Z. **135**, 225 (1952).

Kaliumchloridlösung, die mit Maleinatpufferlösung auf p_H 7,0 eingestellt ist. Trimeta- und Tetrametaphosphat können auf der oben beschriebenen Säule mit 0,50 m Kaliumchloridlösung (200 und etwa 400 ml) getrennt werden. — Anwesendes Grahamsches Salz wird vom Austauscher so hartnäckig festgehalten, daß er für erneuten Gebrauch nicht mehr verwendbar ist. Durch im Gange befindliche Versuche soll diese Schwierigkeit behoben werden. R. Klement

Arsen. *Für die Bestimmung von Arsen durch Papierchromatographie* führt I. I. M. Elbeih[1] den Arsenfleck in Silberarsenit über, welches sich bei Bestrahlung im UV-Licht zu braunem Silberarsenat und metallischem Arsen zersetzt. Durch Vergleich mit Lösungen bekannten Gehalts können noch 0,3 μg As_2O_3 in 0,01 ml Lösung erfaßt werden. — *Ausführung.* Zur Darstellung des Lösungsmittels schüttelt man eine Lösung von 1 g Ammoniumborat, 1 g Ammoniumtartrat und 0,5 g Mannit in 50 ml Wasser mit 50 ml n-Butanol. Nach dem Absitzen bringt man die wäßrige Phase auf den Boden des Chromatographiergefäßes, die alkoholische in den Chromatographietrog. Dann gibt man 1 Tropfen der neutralen oder nur schwach alkalischen Probelösung, die unter Umständen vorher im Vakuum bei 40° C konzentriert wurde, auf das Filter (Whatman Nr. 1) und gleichzeitig daneben Tropfen von Standardlösungen mit 0,1—0,003% As_2O_3. Wenn bei dem absteigenden Verfahren die Lösungsmittelfront noch etwa 5 cm vom unteren Ende entfernt ist, trocknet man im heißen Luftstrom, besprüht mit einer alkoholischen Lösung, die 1% Salpetersäure und 5% Glycerin enthält, trocknet wieder, besprüht dann mit einer ammoniakalischen Silbernitratlösung (5 g $AgNO_3$ in 100 ml H_2O und soviel konz. Ammoniak, daß der Niederschlag eben wieder gelöst ist) und bestrahlt, so lange das Papier noch feucht ist, mit UV-Licht. G. Denk

Über die Bestimmung des dreiwertigen Arsens und des Gesamtarsens in einer Einwaage in anorganischem und organischem Material stellten I. Boldizsár und I. Kerényi[2] Untersuchungen an. *In anorganischen Verbindungen* kann man das dreiwertige Arsen durch die bekannte Bromattitration nach Györy bestimmen. Aus der austitrierten Lösung werden Chlorid und Bromid durch 30 min langes Kochen mit Schwefelsäure und Perhydrol vertrieben, ohne daß Arsenverlust eintritt. Hierauf reduziert man mit Hydrazinsulfat und titriert neuerlich mit Bromat[3]. — Von organischen Verbindungen wurde besonders die *3-Amino-4-oxyphenylarsenige Säure* (Mapharsen) untersucht. Die Bestimmung des dreiwertigen Arsens kann hier durch Titration mit Jodlösung in einer 6—7% Schwefelsäure enthaltenden Flüssigkeit erfolgen. In schwächer saurer Lösung (p_H 2—6,8) ergeben sich große Fehler. In der austitrierten Lösung können die Halogene (Jod) nicht ohne Arsenverlust durch Kochen mit Schwefelsäure-Perhydrol entfernt werden, dagegen führt die Fällung mit Silbernitrat zum Ziel. Man kocht mit einem geringen $AgNO_3$-Überschuß auf, filtriert in einem Kjeldahl-Kolben, wäscht den Niederschlag 4mal mit je 5 ml Wasser, versetzt das Filtrat mit 2 ml konz. Schwefelsäure und Perhydrol und verfährt weiter wie früher angegeben[3]. J. Plank

H. A. Laitinen und D. E. Woerner[4] haben gezeigt, daß *die amperometrische Titration mit Hypochlorit in Gegenwart von Bromid* mit der gleichen Genauigkeit zur *Arsenit- und Ammoniakbestimmung* herangezogen werden kann wie das von

[1] Chemist-Analyst **44**, 20—21 (1955). Univ. von Kairo, Giza (Ägypten).

[2] Acta chim. Acad. Sci. hung. (Budapest) **5**, 121—132 (1954). Landes-Hygien. Inst., Budapest (Ungarn).

[3] Schulek, E., u. P. v. Villecz. diese Z. **76**, 81 (1929).

[4] Analyt. Chemistry **27**, 215—217 (1955). Univ. Urbana, Ill. (USA).

I. M. Kolthoff, W. Stricks und L. Morren[1] beschriebene Verfahren mit Hypobromit. Die Verwendung von Hypochlorit hat noch dazu den besonderen Vorteil der besseren Stabilität. 0,05 m Calciumhypochloritlösung zeigt, im Dunkeln aufbewahrt, erst nach 20 Tagen eine Konzentrationsänderung von 0,2%. Zweckmäßig werden die Titrationen von 10^{-3} m Lösungen an der 5,5 mm langen, 0,4 mm starken rotierenden Platindrahtelektrode (1100 U/min) und bei einem Potential von 0,2 V gegen die gesättigte Kalomelelektrode in 0,15 m Natriumhydrogencarbonatlösung mit einem Gehalt von $1{,}25 \cdot 10^{-3}$ m KBr ausgeführt. — Auch Rhodanide können auf diese Weise in 10^{-4} m Lösung auf 0,5—1% genau titriert werden. K. Cruse

Wismut. *Die komplexometrische Wismutbestimmung mit Kaliumjodid als Indicator* beschreibt K. L. Cheng[2]. Die Titration wird bei p_H 1,5—2 ausgeführt und kann als direkte Bestimmung oder auch als Rücktitration mit Wismutlösung bekannten Gehaltes nach Versetzen mit einem Überschuß Komplexonlösung ausgeführt werden. Bei der direkten Wismutbestimmung soll die Kaliumjodidmenge nicht zu groß sein, damit lediglich der gelbgefärbte Jodokomplex des Wismut gebildet wird, nicht aber die Ausfällung eintritt. Deshalb gibt man erst 1—2 ml 0,5%ige KJ-Lösung zu und kurz vor Erreichen des Endpunktes die restlichen 8—9 ml der KJ-Lösung. Bei der Rücktitration kann sofort die Gesamtmenge der KJ-Indicatorlösung zugefügt werden. Es stören nicht: Na, K, Li, Ca, Mg, Ba, Sr, Al, La, Cr^{III}, Mn^{II}, Cu^{II}, Ni, Cu^{I}, Zn, Cd, Sn^{II}, Pb, UO_2^{++} und W. Cu^{II} wird vorher mit Hydroxylamin reduziert. Es stören: Tl^{I}, Ce^{III}, Fe^{III}, Ti^{III}, Zr, Ag, Hg^{II}, Mo^{VI} und V^{V}. Folgende Anionen stören nicht: Chlorid, Nitrat, Sulfat, Phosphat, Bromid, Acetat und Fluorid. Blei stört ebenfalls nicht, jedoch werden zu große Mengen (über 1 g) als Jodid gefällt. — *Ausführung.* 1. *Direkte Bestimmung.* Die 10—50 mg Bi enthaltende Lösung wird auf 50 ml verdünnt und mit Salpetersäure oder Ammoniak auf p_H 1,5—2 gebracht. Nach Zufügen von 1—2 ml 0,5%iger KJ-Lösung wird mit 0,01 m Komplexon III-lösung titriert. Kurz vor Erreichen des Endpunktes der Titration werden noch 8—9 ml der Kaliumjodidlösung zugefügt. Man titriert auf Farblosigkeit. — 2. *Rücktitration.* Die wie oben behandelte Lösung wird mit einer gemessenen Menge der 0,01 m Komplexon III-lösung im Überschuß versetzt, 10 ml 0,5%ige KJ-Lösung werden zugefügt und anschließend wird mit 0,01 m Wismutnitratlösung auf Gelbfärbung titriert. 1 Mol Komplexon entspricht 1 Atom Wismut.

Nach J. S. Fritz[3] eignet sich *für die direkte komplexometrische Bestimmung von Wismut Thioharnstoff als Indicator.* Infolge Bildung des gelbgefärbten Komplexes unterbleibt jede Fällung des Wismuts während der Titration. Das Titrationsende wird an dem Verschwinden der Gelbfärbung erkannt. Die Bestimmung läßt sich auch neben großen Mengen Blei ausführen und ist weitgehend spezifisch für Wismut, wenn man bei p_H 1,5—2 titriert. Die gleiche Methode wurde schon von K. E. Grönkvist[4] angegeben, der jedoch Kaliumhydrogenphthalat (p_H 2,5—4,0) als Puffer anwandte und dadurch eine größere Zahl störender Substanzen bei der Wismutbestimmung hatte. Die neue Methode von J. S. Fritz wird gestört durch gelbgefärbte Ionen wie UO_2^{++} und trotz Zusatz von Tartrat etwas durch Zinn und Zirkonium. Es stören nicht: Sb bei Tartratzusatz, Fe bei Ascorbinsäurezusatz, Nb und Ta bei F^--Zusatz, Th bei Sulfatzusatz, Pb auch noch nicht bei 30fachem

[1] Analyst (London) **78**, 405 (1953); vgl. diese Z. **142**, 439 (1954).
[2] Analyt. Chemistry **26**, 1977—1978 (1954). Univ. Storrs, Conn. (USA).
[3] Analyt. Chemistry **26**, 1978—1980 (1954). State College, Ames, Iowa (USA).
[4] Farmaz. Revy **52**, 305 (1953).

Überschuß, Ag, Al, Ba, Be bei F^--Zusatz, Ca, Cd, Ce^{III}, Co, Cr^{III}, Cu, Hg^{II}, La, Mg, Mn, NH_4^+, Ni, Sr, VO^{++} und Zn. — *Ausführung.* Zur Probe, die 30—80 mg Bi enthält, gibt man 0,5—0,8 g Thioharnstoff, verdünnt auf 10—15 ml, erwärmt etwas, fügt verdünntes Ammoniak zu, bis eine Fällung entsteht, die zur Auflösung einige Sekunden Zeit benötigt, verdünnt auf 40—50 ml, bringt auf p_H 1,5—2 mit verdünnter Perchlorsäure und titriert mit 0,05 m Komplexon III-lösung bis zum Verschwinden der Gelbfärbung. Bei Anwesenheit von Eisen versetzt man mit 0,3—0,4 g Ascorbinsäure, bei Anwesenheit von Antimon mit so viel Tartrat, daß man eine klare Lösung erhält. K. Brodersen

Eine spektrophotometrische Methode der Wismutbestimmung durch Extraktion des Wismut-Diäthyldithiocarbaminatkomplexes in Gegenwart geeigneter Komplexbildner für die Begleitelemente beschreiben K. L. Cheng, R. H. Bray und S. W. Melsted[1]. Das Absorptionsmaximum der Wismutkomplexlösung in CCl_4 liegt bei 370 mμ. Bei dieser Wellenlänge kann die Messung aber nicht durchgeführt werden, weil hier der Blei- und der Quecksilbercarbaminatkomplex starke Eigenabsorption zeigen. Dagegen ist die Wellenlänge 400 mμ spezifisch für Wismut. Im Bereich von 0—300 μg Bi in 10 ml CCl_4 ist das Lambert-Beersche Gesetz erfüllt. Da die Färbung gegen Licht nicht sehr beständig ist, muß die Messung sofort nach der Extraktion erfolgen. Von Fremdmetallen stören 1 mg Cd, Hg, Ag, 5 mg Cu und 100 mg Pb nicht. Ferner haben Nitrat, Sulfat, Chlorid, Acetat, Perchlorat, Phosphat, Tartrat und Citrat keinen Einfluß. — *Ausführung.* Bei Lagermetallen löst man 1 g Einwaage in 20 ml 20%iger Salpetersäure, gibt nach dem Abkühlen 3 g Äthylendiamintetraessigsäure und 10 g Weinsäure zu, stellt mit Ammoniak auf p_H 7—8 ein und füllt die Lösung im 100 ml-Meßkolben auf. Eine aliquote Abnahme von 10—25 ml wird im Scheidetrichter mit 10 ml Wasser, 2 ml 5%iger Natriumcyanidlösung, 1 ml 0,2%iger Natriumdiäthyldithiocarbaminatlösung und 10 ml Tetrachlorkohlenstoff versetzt und etwa 60 sec geschüttelt, die organische Phase filtriert und die Messung der gelben Lösung gegen einen Blindansatz bei 400 mμ durchgeführt. Die Eichkurve wird mit Wismuttestlösung unter den gleichen Bedingungen aufgestellt. H. Pohl

Niob, Tantal. *Bei der colorimetrischen Bestimmung des Niobs in Gegenwart von Tantal* mit Rhodanid werden nach M. N. Bukhsh und D. N. Hume[2] die Verluste an Niob vermindert, wenn Weinsäure zugegeben wird und die Reihenfolge, in der die Reagentien zugesetzt werden, genau eingehalten wird. — *Ausführung.* Man schließt die Probe durch Schmelzen mit Kaliumpyrosulfat auf und löst in 10%iger Weinsäurelösung. Zu 1—2 ml dieser Lösung mit 1—50 μg Nb gibt man unter jedesmaligem Schütteln 5 ml 20%ige Kaliumrhodanidlösung, 2 ml 15%ige $SnCl_2$-Lösung, die 1 m an Weinsäure ist und 5 ml 9 m Salzsäure, die ebenfalls 1 m an Weinsäure ist. Nach 5 min versetzt man mit 5 ml Äther, schüttelt 10 sec, läßt 5 min stehen, trennt die wäßrige Schicht ab, schüttelt diese nochmal mit 1 ml 9 m Salzsäure und 0,7 ml frisch bereiteter 50%iger KSCN-Lösung und extrahiert wieder mit 5 ml Äther. Die vereinigten Ätherextrakte werden mit Äther auf 25 ml verdünnt. Von dieser Lösung wird die Lichtabsorption bei 385 mμ gemessen gegen eine Blindlösung, die ebenso behandelt wurde. G. Denk

Eine Methode zur gleichzeitigen photometrischen Bestimmung von Niob und Tantal in Erzen und Mineralien hat A. E. O. Marzys[3] in Fortführung seiner Untersuchun-

[1] Analyt. Chemistry **27**, 24—26 (1955). Univ. Urbana, Ill. (USA).

[2] Analyt. Chemistry **27**, 116—118 (1955). Inst. Technol., Cambridge, Mass.

[3] Analyst (London) **80**, 194—203 (1955). Uganda Development Corp. Ltd., Techn. Development Division, Entebbe (Uganda).

gen über Niob[1] ausgearbeitet. Der Verf. kombiniert die Thiocyanat-Acetonmethode für Niob mit der Pyrogallol-Salzsäuremethode für Tantal und macht es so möglich, beide Bestimmungen mit einer Probenlösung auszuführen. Die optischen Messungen werden mit dem Hilger-Spekker-Photometer ausgeführt; bei 365 mμ wird der Ta-Pyrogallolkomplex, bei 405 mμ der Nb-Thiocyanatkomplex gemessen. Die Vorarbeiten zum Lösen des Probenmaterials richten sich nach dessen Zusammensetzung. Es sind für die allgemein in Erdsäure-Erzen vorkommenden Elemente keine chemischen Trennungen erforderlich. Die Bisulfatschmelze der Proben wird mit Weinsäure extrahiert, wie schon für die Niob-Thiocyanatmethode erwähnt[1]. Statt Ammoniumoxalat (wie bei allen bisher veröffentlichten Pyrogallolmethoden) wendet der Verf. erstmalig auch für die Ta-Pyrogallolmethode Weinsäure als Extraktionsmittel an. Durch geeignete Zugabe einer Ammoniumoxalat-Salzsäurelösung zu einem aliquoten Teil des Weinsäureextraktes ergibt sich ein Absorptionsmaximum des Ta-Pyrogallolkomplexes bei 350 mμ, während Störungen durch Niob (der Nb-Pyrogallolkomplex zeigt hier ein Minimum) praktisch ausgeschaltet werden. Störungen durch Titan sind unter diesen Bedingungen auch beträchtlich geringer als bei anderen Methoden. Der durch Titan eingeschleppte Fehler bei der Ta- bzw. Nb-Bestimmung wird korrigiert. — *Arbeitsweise.* 1. *Lösen der Proben* (Reiche Erze). 100 mg feingemahlenes Material werden mit 12,5 g geschmolzenem Natriumhydrogensulfat im Quarztiegel geschmolzen und 10 min bei Dunkelrotglut gehalten. Die abgekühlte Schmelze wird mit insgesamt 125 ml 15%iger Weinsäurelösung heiß extrahiert. Die Lösung wird mit dem Tiegel in einem 250 ml-Becherglas gekocht, bis die Lösung klar ist, notfalls wird die Lösung filtriert. Dann wird die Lösung schnell auf Raumtemperatur gekühlt und im Kolben auf 250 ml gefüllt. (Die Vorschrift zur Lösung armer Erze — Böden, Granite und andere Silicatgesteine — ist der früheren Veröffentlichung[1] zu entnehmen.) — 2. *Tantalbestimmung.* Zu 20 ml der Probenlösung werden 50 ml Oxalatlösung (15 g Ammoniumoxalat in $\sim$ 150 ml Wasser gelöst, 760 ml konz. Salzsäure zugegeben und auf 1 Liter aufgefüllt) und 20 ml Pyrogallollösung (50 g Pyrogallol mit 25 ml konz. Salzsäure in Wasser gelöst, 10 ml 2 m Zinn(II)-chloridlösung zugegeben und auf 250 ml aufgefüllt) gegeben und auf 100 ml ergänzt. Nach 30 min wird die Extinktion gegen eine Blindlösung (wie die Probenlösung bereitet) in 4 cm-Küvetten gemessen. Man stellt sich gleichzeitig eine Eichkurve her; dazu werden 5, 10, 15 und 20 ml einer Standard-Tantallösung (50 mg Ta_2O_5 (spektralrein) werden mit 12,5 g Natriumhydrogensulfat geschmolzen, wie bei der Probenlösung mit 125 ml 15%iger Weinsäurelösung behandelt und auf 250 ml gefüllt) mit Weinsäure-Hydrogensulfatlösung (= Blindlösung) auf 20 ml aufgefüllt und die entsprechenden Mengen der anderen Reagentien wie bei der Probenlösung zugegeben, dann auf 100 ml aufgefüllt. Aus den gemessenen Extinktionen ergibt sich eine Gerade, die den Tantalgehalt der Probe nach Korrektion für Titan abzulesen gestattet. — *Die Niobbestimmung* wird mit geringen Änderungen, wie früher[1] beschrieben, ausgeführt. — Zum Zwecke der *Korrektion der Titanfehler* bei der Ta- und Nb-Bestimmung wird nach der bekannten Peroxydmethode zunächst Titan bei 405 mμ gemessen. Dann stellt man sich mit einer Standard-Titanlösung (0,2 mg TiO_2/ml, Bereitung wie Ta-Lösung) Eich- bzw. Korrektionskurven auf. Dazu füllt man aliquote Teile der Ti-Lösung mit Hydrogensulfat-Weinsäurelösung auf 20 ml und bestimmt a) nach der Peroxydmethode bei 405 mμ, b) unter den Bedingungen der Tantalbestimmung mit Pyrogallol bei 365 mμ und c) unter den Bedingungen der Niobbestimmung mit Thiocyanat und Aceton bei 405 mμ je einige Werte. — Über die Verfahrensweise bei Gegenwart anderer störender Elemente geben die Originalarbeiten Auskunft. Störungen treten auch auf, wenn der Tantalgehalt gegenüber dem Niobgehalt sehr hoch ist;

[1] Marzys, A.E.O., Analyst (London) **79**, 327 (1954); vgl. diese Z. **144**, 368 (1955).

durch Äther-Extraktion des Niob-Thiocyanatkomplexes kann diese Störquelle umgangen werden. Wie eine Tabelle zeigt, sind die mit dieser Methode erzielten Ergebnisse sehr befriedigend. H. Specker

F. L. Moore[1] beschreibt eine *Trennungsmethode von Niob und Protactinium durch Ausschütteln mit organischen Lösungsmitteln.* Am besten gelingt die Extraktion mit Diisobutylcarbinol aus einer Lösung, die an Fluorwasserstoff und Schwefelsäure je 6 molar ist. Bei den Versuchen enthielt die Probelösung 1 mg Niob in 1 ml 0,18 m Oxalsäure und Spuren von ^{233}Pa. Vom Niob gingen mehr als 98% in die organische Phase, das Protactinium blieb im wäßrigen Anteil. G. Denk

Eine rasch ausführbare komplexometrische Methode der Sulfatbestimmung wird von E. Bakács-Polgár[2] beschrieben. — *Ausführung.* Eine 5—10 mg Sulfat enthaltende Menge der Substanz wird in 3—5 ml Wasser gelöst, mit so viel Alkohol versetzt, daß der Alkoholgehalt beiläufig 60% beträgt, und mit verdünntem Ammoniak gegen Methylrot neutralisiert. Nach Zugabe von 6—8 ml Pufferlösung (50 g Ammoniumchlorid und 400 ml konz. Ammoniak im Liter) und 15—20 mg Indicator (1 g Eriochromschwarz T mit 100 g Kaliumchlorid innig verrieben) wird die Lösung durch einen Tropfen 0,05 m Magnesiumchloridlösung rotviolett gefärbt und mit 0,01 m Komplexon III-lösung auf grünlichblaue Farbe eingestellt. Die Titration geschieht mit 0,01 m Bariumchloridlösung, indem die Lösung heftig geschüttelt wird und die Maßlösung in kleinen Anteilen anfangs rascher, bei Annäherung des Endpunktes tropfenweise zugegeben wird. Nach jedem Tropfen wartet man, um die Farbe der Lösung, welche im Endpunkt in Weinrot übergeht, oberhalb des rasch absitzenden Niederschlags zu beobachten. Der Endpunkt wird leichter erfaßt, wenn die Lösung mit der gleichen Menge Tetrachlorkohlenstoff beschickt wird, da der Niederschlag rascher absitzt und über der unteren weiß getrübten Schicht die Farbe der klaren wäßrigen Schicht leichter zu beobachten ist. J. Plank

Selen, Tellur. *Zum Nachweis und zur amperometrischen Titration von Selen* eignet sich nach V. Simon und V. Grim[3] die *Reaktion mit Ascorbinsäure.* Selenite und Selenate werden von Ascorbinsäure in salz- oder schwefelsaurer Lösung bei $p_H < 2$ schnell zu elementarem Selen reduziert[4]. Störend wirken Ag, Au und größere Mengen Bi. Die meisten anderen Metalle stören nicht. Zum Selennachweis versetzt man auf der Tüpfelplatte einen Tropfen der zu prüfenden Lösung mit 1—2 Tropfen verdünnter Salz- oder Schwefelsäure sowie 1 Tropfen 0,1 n Ascorbinsäurelösung (nach L. Erdey und E. Bodor[5] stabilisiert). Liegt Selen vor, so tritt sofort ein roter Niederschlag auf. Die Empfindlichkeit entspricht $p_D = 3{,}7$. — *Polarometrische (amperometrische) Titration.* Man pipettiert in einen 100 ml-Titrationskolben eine 5—30 mg Selen entsprechende Menge Selenit- oder Selenatlösung, fügt Schwefel- oder Salzsäure zur Einstellung auf p_H 1—2 zu und verdünnt auf 20—80 ml. In diese Lösung taucht man die Capillare der tropfenden Quecksilber- und die Kalomelelektrode und titriert bei 60° C mit der 0,1 n Ascorbinsäurelösung bei einer angelegten Spannung von —0,05 V. 1 ml 0,1 n Ascorbinsäurelösung entspricht

[1] Analyt. Chemistry **27**, 70—72 (1955). Carbide & Carbon Chem. Co., Oak Ridge, Tenn. (USA).

[2] Magyar Kémiai Foylórat **61**, 48—50 (1955) [Ungarisch] (mit dtsch. Zus.fass.). Agrar. Univ., Budapest.

[3] Chem. Listy **48**, 1774—1778 (1954) [Tschechisch]. Univ. Prag.

[4] Erdey, L.: Magyar Kémiai Folyóirat **56**, 265 (1950).

[5] Diese Z. **136**, 109 (1952).

bei Seleniten 1,974 mg Se oder 2,774 mg SeO_2 bzw. bei Selenaten 1,316 mg Se oder 2,116 mg SeO_3. Im Bereich von 8—34 mg beträgt die Genauigkeit 0,24%, in der Größenordnung von 5 mg ist der Fehler größer (etwa 4%). Kupfer und Eisen stören diese Titration durch ihre Diffusionsströme. Die Störung durch Eisen läßt sich leicht durch Zugabe von Fluorid (polarographisch inaktiver Komplex) ausschalten. Kupfer überführt man in den unlöslichen Eisen(II)-cyanidkomplex und titriert ohne Rücksicht auf den auftretenden Niederschlag wie beschrieben. *Edelmetalle* (*Au, Ag, Pt* usw.) stören infolge ihrer Ausscheidung an der tropfenden Quecksilberelektrode schon ohne Anlegung einer äußeren elektromotorischen Kraft. Die Störung durch Silber kann auch durch Ausfällung als Chlorid nicht beseitigt werden. H. Freytag

Nach J. Hoste und J. Gillis[1] bildet *Diaminobenzidin mit seleniger Säure* ein intensiv gelb gefärbtes Piazselenol[2]. Die Selenolbildung ist quantitativ, doch sind die gravimetrischen Werte infolge der unvermeidlichen Mitfällung des Reagenses zu hoch. Die Reaktion wird in saurem Medium vorgenommen, da das Reagens (0,1% Diaminobenzidin-tetrahydrochlorid in HCl) in neutraler oder alkalischer Lösung durch Luftsauerstoff sehr rasch oxydiert wird und außerdem das Selenol hierin sehr schwer löslich ist. Die Messungen werden mit dem Beckman DU-Spektralphotometer mit Wolframlampe, Violettfilter, unterhalb 350 mμ in 1 cm-Corexzellen gegen eine Vergleichslösung ohne Selen ausgeführt. Das Extinktionsmaximum liegt bei 347—349 mμ. (Anm. des Ref.: Die auf Selen bezogene molare Extinktion wird im Original irrtümlich mit 10200 angegeben; sie errechnet sich aus den Meßwerten der Verff. zu $\varepsilon = 14300 \pm 100$.) Die Extinktion nimmt mit steigender Acidität zu, doch wird die quantitative Bildung des Selenols mit zunehmender Acidität stark verzögert (in 3 n Salzsäure 3 Std 25 min). Deshalb werden alle weiteren Messungen in 0,1 n Salzsäure bei 348 mμ durchgeführt. Das Lambert-Beersche Gesetz ist zwischen 0,25 und 2,5 μg Se/ml gültig. Bei höheren Se-Konzentrationen fällt das Selenol aus und verursacht unrichtige Ergebnisse. Reagenskonzentrationen von 0,1—0,4% beeinflussen die Extinktion nicht. Die Färbung ist mindestens 5 Std stabil. TeO_2 reagiert nicht, dagegen gibt SO_2 einen farblosen Niederschlag. SO_4^{2-}, Br^-, Cl^-, NO_3^-, PO_4^{3-}, Citrat, Oxalat und Tartrat stören selbst im 100fachen Überschuß zu Se nicht. Fe^{III} kann durch NH_4F maskiert werden, ebenso Cu, das zu hohe Werte verursacht, durch Ammoniumoxalat. Die meisten der gebräuchlichen Kationen wie Al, Ba, Ca, Cd, Co, K, Mg, Mn, Mo^{VI}, Ni, Te^{IV}, Na, NH_4, Zn üben selbst im 100fachen Überschuß keinen Einfluß aus, außer durch ihre Eigenfarbe wie Cr u. a. — Das sehr empfindliche und spezifische Verfahren ist besonders zur *Se-Spurenbestimmung in Tellur und in Schwefel* (wenn dieser als Sulfat vorliegt) geeignet.

R. A. Johnson und B. A. Anderson[3] führen die photometrische *Bestimmung kleiner Mengen Tellur* zwischen 240 und 290 mμ durch (Cary Spektralphotometer Modell 11 und Beckman Spektralphotometer Modell DU). Die Farbe und damit die Absorption des Tellur-Sols im sichtbaren Spektralbereich hängt stark von der Teilchengröße und der geometrischen Form der Oberfläche ab, während die Lage der Absorption zwischen 240—290 mμ mit einem Maximum bei 285 mμ sich nicht bei unterschiedlich gefärbten Tellur-Solen verschiebt. Da aber die Extinktion von rot und blau gefärbten Solen auch in dem untersuchten und zur Messung herangezogenen Bereich nicht dieselbe ist, ist ein genaues Einhalten der einmal festgelegten analytischen Bedingungen erforderlich. Für die Darstellung und analytische Auswertung des roten Tellur-Sols geben die Verff. folgende *Arbeitsvorschrift* an.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **12**, 158—161 (1955). Univ. Gent (Belgien).
[2] Vgl. Hoste, J.: Anal. chim. Acta **2**, 402 (1948); vgl. diese Z. **132**, 50 (1952).
[3] Analyt. Chemistry **27**, 120—122 (1955). Univ. Urbana, Ill. (USA).

Zu der Lösung, die etwa 0,1—0,7 mg Tellur und 1—8mval HCl enthält, gibt man 3 ml 4%ige Gummi arabicumlösung (frisch bereiten!) und füllt auf 35 ml mit Wasser auf. In der Siedehitze fügt man unter starkem Schütteln der Lösung schnell 5 ml 3 m unterphosphorige Säure hinzu. Unter dauerndem Umschwenken wird die Mischung noch 15 min erhitzt und dann unter fließendem Wasser 15 min gekühlt. Danach füllt man in einen 50 ml-Meßkolben und mißt die Absorption zwischen 240—290 mμ. Unter diesen Bedingungen ist das Beersche Gesetz im Bereich 2—12 ppm. Tellur gut erfüllt. Bei dieser Methode stören alle Beimengungen, die zwischen 240 bis 290 mμ absorbieren und ferner starke Oxydationsmittel. H. Specker

Chrom. *Die potentiometrische Bestimmung von dreiwertigem Chrom mit Permanganat in alkalischer Lösung* wurde von I. M. Issa, A. A. Abdul Azim und R. M. Issa[1] im Anschluß an frühere Arbeiten untersucht. Die Bestimmung kann genau ausgeführt werden, wenn man die Permanganatlösung mit der Chrom(III)-lösung in Gegenwart von Barium-Ionen titriert. Die Ergebnisse sind bei Anwendung von 0,13 n $KMnO_4$-Lösung und 0,03—0,16 n Cr^{3+}-Lösung am besten (Fehler $\pm$ 0,3%), wenn die Lösung 0,8—1,5 n in bezug auf NaOH ist und wenn 1—1½ Äquiv. Ba^{2+} im Verhältnis zu dem gebildeten Manganat und Chromat vorhanden sind. In Abwesenheit von Bariumsalz geht die Reduktion bis zu MnO_2. Die Titration liefert auch in diesem Falle gute Werte, wenn die NaOH-Konzentration 0,5—2 n beträgt. Man kann dreiwertiges Chrom auch bestimmen, wenn man die Lösung tropfenweise unter ständigem Rühren in Permanganatlösung einfließen läßt, die in Abwesenheit von Ba^{2+} 2,5 n NaOH, oder in Anwesenheit von Ba^{2+} 1 n NaOH enthält. Permanganat wird zu Manganat reduziert. Der unverbrauchte Permanganatrest kann mit Ameisensäure[2] oder auch mit Bleilösung[3] zurücktitriert werden. Auf die erste Art können noch 0,6 mg Cr auf etwa 0,7% genau bestimmt werden. Bei der Rücktitration mit Bleisalz arbeitet man am besten unter Zugabe der zur Chromatfällung hinreichenden Menge Bariumsalz in 1 n Natronlauge.
H. Kurtenacker

R. Fernández-Cellini und E. Alonso-Valiente[4] beschreiben eine *spektrophotometrische Methode zur Bestimmung von Chrom(III) auf Grund der Reaktion mit Komplexon III.* Chrom(III) gibt mit Komplexon III in saurem Medium violett, in alkalischem Medium blau gefärbte Komplexverbindungen. Das Absorptionsspektrum des beständigeren violetten Chelats besitzt zwei Maxima, eines bei 396 mμ, das andere besonders intensive Maximum bei 538 mμ. Dieses wird für die Chrombestimmung benutzt. Das Beersche Gesetz ist im Konzentrationsbereich 1—7 μg Cr^{III}/ml erfüllt. Man arbeitet am besten im p_H-Bereich 1,5—4. Bei über 4 hinausgehenden p_H-Werten nimmt die Absorption rasch ab. — *Ausführung.* Man bringt die zu untersuchende Lösung, die bis zu 100 μg Cr/15 ml enthalten soll, auf p_H 2—4, fügt 2 ml Komplexonlösung (13,3 g im Liter) zu, erhitzt, hält 10 min im Sieden und verdünnt nach dem Abkühlen auf 15 ml. Die Extinktionsmessung bei 538 mμ erfolgt in 5 cm-Küvetten gegen Wasser. Der Chromwert wird einer gleichartig gewonnenen Eichkurve entnommen. Irmgard Schweitzer

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **12**, 92—100 (1955). Univ. Giza, Cairo (Ägypten).

[2] Issa, I. M., u. R. M. Issa: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **11**, 192 (1954); vgl. diese Z. **145**, 294 (1955).

[3] Issa, I. M., R. M. Issa u. A. A. Abdul Azim: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **10**, 474 (1954); vgl. diese Z. **145**, 61 (1955).

[4] An. Real Soc. españ. Física Quím., Ser. B, **51**, 47—52 (1955). Junta de Energia Nuclear.

Ein indirektes Bestimmungsverfahren des Molybdäns durch Titration mit Komplexon beschreibt A. DE SOUSA[1]. Das Molybdän wird als Calciummolybdat gefällt, der Niederschlag in Salzsäure gelöst, die Lösung zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit Wasser aufgenommen. Dabei löst sich nur das Calciumchlorid, welches dann gegen Murexid als Indicator mit Komplexon titriert werden kann. Wolframat, Oxalat, Sulfat und Phosphat stören. — *Ausführung.* Zur Lösung mit etwa 100 mg Molybdän/100 ml gibt man in der Siedehitze für je 100 mg Mo^{VI} 10 ml einer gesättigten Calciumchloridlösung und kocht einige Minuten weiter. Nach der Filtration durch ein Papierfilter wäscht man erst mit 10%iger Calciumchloridlösung und anschließend mit bidestilliertem Wasser, löst den Niederschlag in warmer Salzsäure (1:1) und wäscht mit warmer Salzsäure (1:10) aus. Dann dampft man zur Trockne ein, erhitzt noch 1 Std, nimmt den Rückstand mit warmem Wasser auf und filtriert. Im Filtrat titriert man nach Zugabe von einigen Tropfen gesättigter Murexidlösung bei $p_H = 12$ das Calcium mit 0,1 m Komplexonlösung. 1 ml 0,1 m Komplexonlösung entspricht 9,6007 mg Mo bzw. 14,4011 mg MoO_3. G. DENK

Wolfram. *Das Bestimmungsverfahren mit Benzidin* nach KNORRE gibt oft zu niedrige Resultate. J. ZATO[2] führte Versuche aus, um die Ursachen der Fehlresultate festzustellen. Es ergab sich, daß reine Ortho-, Para- oder Metawolframate nach der Methode quantitativ gefällt und bestimmt werden können. Die Anwesenheit von Kieselsäure und Sulfid bis zu 60% des Wolframgehaltes ergab keine Fehler. Dagegen führt die Anwesenheit von NaCl oder KCl in Mengen von 20% zu bis zu 4% betragenden Minuswerten. Das Benzidinverfahren ist also zur Untersuchung von Mineralien ungeeignet, die man alkalisch aufgeschlossen und dann mit Salzsäure extrahiert hat. IRMGARD SCHWEITZER

Die chromatographische Trennung und Bestimmung von Wolfram nach der Verteilungschromatographie wird von A. LACOURT und GH. SOMMEREYNS[3] beschrieben. Bei 10 μg Wolfram beträgt die Genauigkeit etwa 2—3%. Die Methode kann auch bei Gegenwart von Chrom, Vanadin, Molybdän und Eisen angewandt werden. — *Ausführung.* 0,01 ml der Lösung mit etwa 10 μg Wolfram werden auf das über P_2O_5 getrocknete Papier gebracht und 10 min bei 38° C unter der Ultrarotlampe getrocknet. Zum Sättigen dient eine Mischung aus Amylalkohol, Benzol und Salzsäure in den Volumverhältnissen 60:10:30. Man läßt bei 20° C 68 Std im Dunkeln stehen. Als Entwickler dient eine Mischung aus 45 ml Amylalkohol und 55 ml 85%iger Ameisensäure. Die Entwicklungsdauer beträgt 160—320 min. G. DENK

Uran. *Die gravimetrische Uranbestimmung als Oxinat*[4] haben R. N. SEN SARMA und A. K. MALLIK[5] durch Verwendung von Komplexon zu einer selektiven Methode ausgebaut. Im p_H-Bereich von 5—9 wird die Uranfällung mit Oxin durch Komplexon nicht gestört. Bei p_H 5,3 läßt sich Uran als Oxinat neben Th, den Seltenen Erden, Zr, Fe^{III}, Al, Cu, Co, Ni, Zn, Cd, Pb, Bi, Mn und P_2O_5, die durch zugefügtes Komplexon maskiert werden, fällen. Bei p_H 8,4 ist die Trennung von V^V, Mo^{VI} und W^{VI} möglich. — *Ausführung.* Man neutralisiert die zu bestimmende

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **12**, 215—217 (1955). Fac. de Science, Lissabon.

[2] An. Real Soc. españ. Física Quím., Ser. B, **50**, 977—980 (1954). Univ. Salamanca (Spanien).

[3] Mikrochim. Acta (Wien) **1954**, 604—629. Univ. Brüssel (Belgien).

[4] HECHT, F., u. W. REICH-ROHRWIG: Mh. Chem. (Wien) **53/54**, 596 (1929); CLAASSEN, A., and J. VISSER: Recueil trav. chim. Pays Bas **65**, 211 (1946); FRERE, F. J.: J. Amer. chem. Soc. **55**, 4362 (1933); DUVAL, Cl., u. T. DUPUIS: Anal. chim. Acta **3**, 324 (1949).

[5] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **12**, 329—334 (1955). Coll. of Engng. a. Technol., Calcutta (Indien).

Lösung mit Ammoniak bis zur Gelbfärbung von Methylrot, versetzt mit genügend 10%iger Komplexonlösung, bringt durch Zufügen von 1,1 ml Essigsäure (1:1) und 25 ml 20%iger Ammoniumacetatlösung auf p_H 5,3, verdünnt auf 150—175 ml, erhitzt auf 70° C und fügt tropfenweise unter Rühren 5 ml 4%ige alkoholische Oxinlösung zu. Man hält unter gelegentlichem Rühren einige Minuten bei 30° C, läßt abkühlen, filtriert durch einen G 3 Glasfiltertiegel, wäscht mit warmer 0,01%iger Oxinlösung, trocknet 1 Std bei 110° C und wägt als $UO_2(C_9H_6NO)_2$. Bei Anwesenheit von Zr ist 1 ml mehr von der Oxinlösung zur Uranfällung nötig. — Zur Uranbestimmung neben Phosphat versetzt man mit genügend Salpetersäure, um eine Ausfällung zu verhindern, verdünnt auf 125 ml, versetzt mit 10 ml Komplexonlösung und 7,5 ml Oxinlösung, erhitzt auf 70° C, neutralisiert mit Ammoniak auf Gelbfärbung von Thymolblau und macht die Fällung durch tropfenweisen Zusatz von 25 ml Ammoniumacetatlösung unter Rühren quantitativ. — Bei Anwesenheit von VO_3^-, MoO_4^{--} und WO_4^{--} fügt man ebenfalls Salpetersäure zu, verdünnt zunächst auf 100 ml, gibt 10 ml Komplexon- und 10 ml Ammoniumacetatlösung zu, verdünnt auf 150 ml, erhitzt auf 70° C, neutralisiert mit Ammoniak bis zur Rotfärbung von Phenolphthalein und fällt mit 5 ml Oxinlösung. K. Brodersen

G. S. Deshmukh und M. K. Joshi[1] beschreiben eine einfache Methode zur Uranbestimmung, die auf der *Umsetzung von Uran(IV) mit seleniger Säure* unter Bildung von elementarem Selen beruht[2]. — Man versetzt die zu untersuchende Uran(IV)-lösung mit einer gemessenen, überschüssigen Menge an seleniger Säure und soviel konz. Salzsäure, daß die Lösung daran etwa 2—3 normal wird. Nach etwa ½ stündigem Kochen unter Rückfluß in Stickstoffatmosphäre läßt man abkühlen, filtriert das in grauschwarzer, metallischer Form abgeschiedene Selen in einen Filtertiegel, wäscht mit Wasser, Alkohol und Äther, trocknet bei 100—110° C und wägt. Filtrat und Waschwässer werden auf 500 ml aufgefüllt. In einer Abnahme von 100 ml wird die unverbrauchte selenige Säure jodometrisch bestimmt. In einem Arbeitsgang kann also Uran gravimetrisch *und* volumetrisch bestimmt werden. Die Resultate der beiden Methoden stimmen nach den mitgeteilten Analysen sowohl untereinander als auch mit den nach der Oxinatmethode erhaltenen Zahlen sehr gut überein. H. Kurtenacker

Die potentiometrische Titration von Uranylchloridlösungen durch Reduktion mit Chrom(II)-chloridlösungen zu U^{IV} wird von H. K. El-Shamy und S. El-Din Zayan[3] untersucht. Die Reduktion verläuft bei erhöhter Temperatur, z. B. 90° C, rasch und vollständig, besonders wenn Spuren von Eisensalzen als Katalysator vorliegen. Der Äquivalenzpunkt ist am schärfsten in 8 n Salzsäure zu erkennen. Bei Gegenwart von Komplexbildnern kann in 8 n Salzsäure auch bei Zimmertemperatur titriert werden. Am geeignetsten erwies sich Weinsäure. Auch Kaliumchlorid hat denselben Einfluß, selbst in verdünnter Salzsäure wird damit noch ein scharfer Umschlagspunkt erzielt. Mit der nach R. Flatt und F. Sommer[4] dargestellten $CrCl_2$-Lösung wird in CO_2-Atmosphäre unter mechanischem Rühren titriert. Die Potentialdifferenz zwischen der Indicatorelektrode, einem Platindraht, und der Kalomelbezugselektrode wird mit einem Potentiometer gemessen. G. Denk

Nach R. Hara und Ph. W. West[5] können Uran-Ionen durch *Hochfrequenztitration mit Äthylendiamintetraessigsäure* bestimmt werden. Wird eine $3 \cdot 10^{-4}$ m

[1] Chem. Ber. **88**, 186—187 (1955) Banaras Hindu Univ., Banaras (Indien).

[2] Vgl. auch Deshmukh, G. S., Anal. chim. Acta (Amsterdam) **12**, 319 (1955); vgl. diese Z. **148**, 213 (1955).

[3] Analyst (London) **80**, 65—68 (1955). Univ. Alexandria (Ägypten).

[4] Helv. chim. Acta **27**, 1518 (1944).

[5] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **12**, 285—291 (1955). Univ. Baton Rouge, La.

Uranylnitratlösung mit 10^{-2} m Äthylendiamintetraessigsäurelösung versetzt, so beobachtet man eine p_H-Abnahme, die, mit Natronlauge im Sargent-Oscillometer titriert, bei einem Verhältnis von Uranyl-Ion zu Tetraessigsäure wie 2:1 ein Maximum entspr. 4 Moläquivalenten Natronlauge erreicht. In der Nähe dieses Verhältnisses (entspr. p_H 3,4—4) ist der Laugeverbrauch dem Uranylgehalt proportional. Wird 3—$5 \cdot 10^{-4}$ m Lösung direkt mit einer 10^{-3} m Lösung des Trinatriumsalzes titriert (Di- und Tetrasalz sind weniger geeignet), so sind scharfe Knickpunkte feststellbar, die einen Komplex 2:1 anzeigen, so daß auch diese direkte Titration quantitativ möglich ist. Natürlich stören Metall-Ionen als Komplexbildner, nur Ag, Tl, Ba, Sr und die Alkalimetalle bilden eine Ausnahme. Auch Acetate und Oxalate dürfen nicht zugegen sein. Sulfate verschlechtern die Schärfe der Knickpunkte. K. Cruse

Fluor. K. Tsuji und M. Kageyama[1] beschreiben *Tüpfelnachweise von Fluor-Ionen* mit *Zirkonium-4-(p-dimethylaminophenylazo)-diphenylarsinat(I)* und *Zirkonium-4,4'-bis(p-dimethylaminophenylazo)-diphenylarsinat(II)* im Rahmen einer Untersuchung über die Verwendung von Azofarbstoffen als analytischen Reagentien. I und II sind besser geeignet, als das schon länger bekannte Zirkonium-p-dimethylaminophenyl-azophenyl-arsonat. Mit I können noch 0,15 μg F^- bei einer Verdünnung von 1:330000, mit II sogar noch 0,1 μg bei 1:500000 erfaßt werden. G. Denk

Beim Fluornachweis nach M. Mannheimer[2] kann, wie A. Viswanathan und S. Azmatullah[3] angeben, das nicht leicht erhältliche Bleiglas durch einen Stab aus Natronglas ersetzt werden, bei dem man ein Ende mit einer dünnen Paste von Bleiglätte und Wasser bedeckt und in der oxydierenden Flamme erhitzt, bis der Überzug als durchsichtiger Bestandteil des Glases verschwindet. Man erhitzt dann in reduzierender Flamme, bis der Stab von ausgeschiedenem metallischem Blei schwarz erscheint. Zum Fluornachweis hält man den Stab in die aus der Probe mit Schwefelsäure entwickelten Dämpfe. Wenn Fluorwasserstoff zugegen ist, verschwindet die schwarze Färbung des Glasstabes. Durch erneutes Erhitzen in reduzierender Flamme kann die metallische Oberfläche wiederhergestellt, und der Stab neuerlich zum Fluornachweis verwendet werden.

F. B. Wells[4] macht darauf aufmerksam, daß in *Mischungen von Calciumfluorid und Borax* der Nachweis von Fluor (durch Ätzen von Glas) negativ ausfällt, wenn genügend Borax zugegen ist, um das gesamte Fluor als Fluoroborat zu binden und wenn die Mischung mehrere Tage gestanden hat. Bei frisch hergestellter Mischung tritt die Fluorreaktion ein. Die Bildung des Komplexes erfolgt offenbar langsam. H. Kurtenacker

Die Bestimmung von Fluor-Ionen in nichtwäßrigen Lösungsmitteln kann nach H. F. Liddell[5] auf folgender Grundlage ausgeführt werden. Der Thoriumfarblack mit *Chromotrop 2 B* (Natriumsalz der p-Nitrophenylazo-1,8-Dioxynaphthalin-3,6-disulfonsäure) bildet in äthylcellulosehaltigem Äthanol eine blauviolette Suspension. Bei Zugabe von Fluor-Ionen in Äthanol oder anderem organischen Lösungsmittel wird der rote Farbstoff wieder freigesetzt. Man kann die Farbänderung visuell oder spektralphotometrisch bestimmen. Die Methode erlaubt die Bestimmung von nur

[1] J. pharmac. Soc. Japan **74**, 1184—1186 (1954) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.-fass. ref.). Japan Women's Univ. und Keio-Gijuku Univ.

[2] Chemist-Analyst **41**, 83 (1952); vgl. diese Z. **140**, 384 (1953).

[3] Chemist-Analyst **44**, 28 (1955). New College, Royapettah, Madras (Indien).

[4] Chemist-Analyst **44**, 23 (1955). Bloomfield Coll., Bloomfield, N. J.

[5] Analyst (London) **79**, 752—754 (1954). Minist. Supply, Porton, Wilts. (England).

0,02 ppm. F^-. — *Ausführung. Zur Herstellung des Farblackes* löst man 0,1 g des Diphenylguanidinsalzes von Chromotrop 2 B in 5 ml heißem Äthanol, filtriert, fügt 2 ml 1%ige Äthylcelluloselösung (E.C. 250) in Äthanol und 2,6 ml einer Lösung, die 0,01 g-mol Thoriumnitrat in 400 ml Äthanol enthält, und nochmals 1 ml der Äthylcelluloselösung zu, schüttelt, verdünnt mit Äthanol auf 100 ml und gibt 66 ml Toluol zu. — *Bestimmung.* 1 ml dieser Farblackdispersion wird in einem 25 ml-Meßkolben mit der fluorhaltigen Untersuchungslösung versetzt und mit dem Lösungsmittel, in dem man die Fluor-Ionenmenge bestimmen will, zur Marke aufgefüllt. Nach 1 Std mißt man die Farbintensität bei 515 mμ. Man eicht mit Flußsäure.

Zur Flußsäurebestimmung in Salpetersäure-Flußsäuremischungen gibt S. A. Long[1] folgende Methode an. Man behandelt die Probe nach der Bestimmung des spezifischen Gewichtes mit Wasserstoffperoxyd, neutralisiert mit Natronlauge und titriert mit Aluminiumchloridlösung nach A. Kurtenacker und W. Jurenka[2] unter Verwendung von Methylrot als Indicator, da das überschüssige $AlCl_3$ hydrolysiert und Salzsäure gebildet wird. — *Ausführung.* Man bestimmt zunächst das spezifische Gewicht der Probe. Dann gibt man 5 ml der Probe in eine 250 ml Platinschale, die 40 ml ausgekochtes, destilliertes Wasser und 5 ml 3%iges Hydroperoxyd enthält, versetzt unter Kühlung mit 2 Tropfen Phenolphthaleinlösung, 6,5 g Natronlauge in möglichst wenig Wasser und tropfenweise mit 0,5 n Natronlauge bis zur Rotfärbung und fügt schnell 30 g Kochsalz zu. Anschließend wird mit 0,5 n Salzsäure tropfenweise versetzt bis die Rotfärbung gerade verschwindet. Man erhitzt auf 70—80° C und titriert mit 0,01 n Natronlauge bis zur beginnenden Rosafärbung, fügt 2 bis 3 Tropfen Methylrotindicatorlösung zu und titriert aus einer Mikrobürette mit 0,16 m Aluminiumchloridlösung auf Rotfärbung wobei immer die Temperatur von 70 bis 80° C eingehalten werden soll. Die Alùminiumchloridlösung wird gegen Flußsäure bekannten Gehaltes eingestellt. K. Brodersen

IV. Spezielle analytische Methoden

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche

Die quantitative Bestimmung der essentiellen Aminosäuren in Nahrungs- und Futtermitteln nehmen K. Nehring und E. Schwerdtfeger[3] papierchromatographisch vor. Sie benützen Papierbogen (Schleicher und Schüll 2043 b) vom Format 29 × 30 cm und schneiden an der 30 cm langen Seite Fünfecke derart aus, daß Papierbrücken von 2 cm Breite und 2 cm Länge stehen bleiben. Auf diese Brücken wird das Hydrolysat in Mengen von 300—400 μg des Aminosäuregemischs aufgetragen. Die einzelnen Aminosäuren erscheinen nach Anfärben bei dieser Methodik als leicht gekrümmte Banden. Das Anfärben geschieht mit Ninhydrin in 2 Stufen, wobei das zweite Anfärben zugleich mit einer Extraktion des Farbstoffs verbunden wird. Da die Auswertung wegen der schlechten Reproduzierbarkeit der Färbung nicht nach einer einmal aufgenommenen Eichkurve möglich ist, ist es notwendig, auf dem gleichen Papier 4 Standardproben in verschiedener Konzentration mitlaufen zu lassen, aus deren Menge dann die gesuchte Aminosäure berechnet wird. Es wird eindimensional gearbeitet, aber je nach den Aminosäuren, die man bestimmen will, mit verschiedenen Lösungsmittelgemischen. Tryptophan wird direkt

[1] Analyt. Chemistry **26**, 1988—1989 (1954). Bell Aircraft Corp., Buffalo, N.Y.
[2] Diese Z. **82**, 210 (1930).
[3] Pharmazie **9**, 913—921 (1954). Univ. Rostock u. Oskar-Kellner-Inst. Rostock.

aus der Substanz nach H. Roth und P. Schuster[1] bestimmt. — *Arbeitsvorschrift.* Hydrolyse: Die etwa 750 mg Rohprotein entsprechende Probemenge wird mit 250 ml 6 n Salzsäure 12 Std im Ölbad bei 120—125° C am Rückflußkühler gekocht. Anschließend wird bei 60° C im Vakuum eingedampft. Der Rückstand wird noch 2mal mit Wasser aufgenommen und wieder eingedampft. Der dann verbleibende Rückstand wird in heißem Wasser gelöst, filtriert und nochmal eingeengt. Dieser Rückstand wird mit 10%igem Isopropanol aufgenommen, in einem 25 ml-Meßkolben übergeführt und mit 10%igem Isopropanol zur Marke aufgefüllt. (Zur Bestimmung von Cystin wird nur 5 Std hydrolysiert, aber sonst in gleicher Weise verfahren.) — Papierchromatographie: 10—15 μl dieser Lösung werden aufgetragen. Nach Trocknen wird durch 3 min langes Halten über konzentriertem Ammoniak neutralisiert. Es wird nach dem absteigenden Verfahren gearbeitet. Je nach den zu bestimmenden Aminosäuren werden folgende Verfahren angewendet: für *Leucin, Isoleucin, Phenylalanin, Tyrosin* und *Threonin* dient 80%iges n-Propanol als Entwickler. Noch besser zur Trennung von *Leucin* und *Isoleucin* ist n-Butanol-Benzylalkohol (1:1), mit Boratpuffer von p_H 8,4 gesättigt. Das Papier wird mit dem gleichen Puffer getränkt und getrocknet. — Für *Valin, Methionin* und *Histidin* verwendet man m-Kresol mit Boratpuffer von p_H 8,4 gesättigt. Das Papier wird mit dem gleichen Puffer getränkt. — Für *Arginin* und *Lysin* dient als Entwickler 2,4-Lutidin, mit Phosphatpuffer von p_H 6,2 gesättigt, Papier mit dem gleichen Puffer getränkt. — Bei *Threonin* braucht man Phenol, mit Phosphatpuffer vom p_H 12 gesättigt, als Entwickler: das Papier wird mit dem gleichen Puffer getränkt. — *Cystin* bestimmt man auf unbehandeltem Papier mit n-Butanol-Eisessig-Wasser (4:1:5) als Entwickler. —Anfärben: Das Sichtbarmachen erfolgt durch Eintauchen des Papiers in eine Lösung von 0,2% Ninhydrin in 99%igem Aceton und anschließendes 5 min langes Trocknen im Trockenschrank bei 70° C oder über Nacht bei Zimmertemperatur. Die dabei erhaltenen Banden werden ausgeschnitten, zusammengerollt und in Reagensgläsern (mit 10 ml-Eichmarke) mit 0,5 ml einer 1%igen Ninhydrinlösung in Phosphatpuffer vom p_H 7,0 versetzt. Nachdem die Papierstücke damit vollständig getränkt sind, fügt man 5 ml wassergesättigtes n-Butanol von p_H 7,0 zu. Man erhitzt 20 min in einem siedenden Wasserbad und kühlt anschließend 5 min lang unter fließendem Wasser auf Zimmertemperatur ab. Man füllt mit dem gleichen Lösungsmittel zur Marke auf. Die Auswertung erfolgt im Stufenphotometer mit Filter S 57, erforderlichenfalls mit Mikroküvette 5 cm. Nach den Extinktionswerten der mitgelaufenen Standardproben wird eine Eichkurve aufgestellt, mit deren Hilfe die Mengen der gesuchten Aminosäuren graphisch ermittelt werden. Der mittlere Fehler des Verfahrens wird mit 5% angegeben. L. Acker

Über die Bestimmung der essentiellen Aminosäuren in Rohprotein aus verschiedenen Ceylonpflanzen berichtet N. G. Baptist[2]. Verf. beschreibt in einer ausführlichen Arbeit die Anwendung der verschiedensten Methoden (z. B. der mikrobiologischen, elektrodialytischen und chromatographischen) auf das durch Extraktion mit Alkohol, Leichtbenzin und Wasser mit anschließender Säurehydrolyse behandelte Pflanzenmaterial und diskutiert die erhaltenen Werte. Die mikrobiologische Methode scheint zur Bestimmung besonders geeignet zu sein. Doris Heiligmann

Die Methoden der Aldehydbestimmung in Branntwein wurden von J. Lafon und P. Couillaud[3] vergleichend untersucht. *Das acidimetrische Verfahren auf Grund der Umsetzung mit Hydroxylaminchlorhydrat* erfordert eine große Menge Probe und

[1] Angew. Chem. **52**, 149 (1939); vgl. diese Z. **128**, 580 (1948).

[2] Brit. J. Nutrit. **8**, 205—217 (1954). Univ. Colombo (Ceylon).

[3] Ann. Falsificat. Fraudes **47**, 252—258, 357—372 (1954). Stat. Viticole Cognac (Fr.).

versagt bei Aldehygdehalten von weniger als 10 g/hl reinem Alkohol. Die erhaltenen Resultate sind richtig, aber nicht sehr genau. Zur Bestimmung von Acetal muß man zunächst hydrolysieren. Die Verff. empfehlen folgende Arbeitsweise: Man stellt eine Lösung von 0,15 g $NH_2OH \cdot HCl$ in 100 ml 25%igem Alkohol (aldehydfrei) her und bestimmt den p_H-Wert. Er sei A. 100 ml des zu untersuchenden Branntweins mit 50% Alkohol verdünnt man mit dem gleichen Volumen Wasser und bringt auf p_H A. Die beiden Lösungen werden gemischt, worauf man mit 0,02 n NaOH-Lösung auf p_H A titriert. — *Jodometrische Bestimmung.* Das Verfahren ist sehr genau. Außer Acetaldehyd werden auch alle anderen Aldehyde erfaßt, die aber in den Spirituosen nur in so geringer Menge vorkommen, daß dadurch keine Störungen entstehen. Zur Durchführung der Bestimmung empfehlen Verff. die Arbeitsweise nach P. Jaulmes und J. C. Dieuzede[1] mit der geringen Abweichung, daß vor dem Jodzusatz 2 bis 3 ml 21%ige KJ-Lösung zugegeben werden. Dadurch wird der Blindwert auf einen zu vernachlässigenden Betrag herabgedrückt. — *Colorimetrische Bestimmung mit dem* Schiffschen *Reagens.* Die Verff. finden, daß die Färbung mit dem Reagens nur dann dem Beerschen Gesetz gehorcht und zur genauen Bestimmung geeignet ist, wenn zur Messung monochromatisches Licht verwendet wird, der Gehalt an Aldehyden (als Acetaldehyd gerechnet) unterhalb 140 mg/l bezogen auf Alkohol liegt, der p_H-Wert in der Gegend von 1,5 liegt und konstant gehalten wird, die Temperatur sich nicht verändert und die Konzentration an schwefliger Säure so weit als möglich konstant gehalten wird. — Schiffsches Reagens: 8 g reines Kaliummetabisulfit werden in einem 250 ml-Meßkolben mit 150 ml bidestilliertem Wasser gelöst. Nach Zugabe von 30 ml einer Lösung von 1 Teil Fuchsin in 1000 Teilen 95%igem Äthanol und 55 ml 3 n Schwefelsäure füllt man mit bidestilliertem Wasser bis zur Marke auf. Die Aufbewahrung erfolgt am besten in einer dunklen Flasche. — *Arbeitsvorschrift.* 10 ml des Destillats, eingestellt auf 50% Alkoholgehalt (bei Aldehydgehalten über 140 mg/l muß mit 50%igem Alkohol entsprechend verdünnt werden) werden in ein Reagensglas mit eingeschliffenem Glasstöpsel eingefüllt. Man gibt 2,5 ml des Schiffschen Reagenses zu, schüttelt gut um, wobei das Reagensglas nicht verschlossen sein muß, und läßt im Wasserbad bei 25° C 20 min lang stehen. Man photometriert bei 560—570 mμ (1 cm-Küvette) und entnimmt den zugehörigen Aldehydwert einer Eichkurve, die man auf folgende Weise aufgestellt hat. Aus einer Stammlösung von 200 mg Acetaldehyd je Liter 100%igen Alkohols (am besten gewonnen durch Lösen von 268,6 mg des Acetals in 1 l 50%igem aldehydfreiem Alkohol) stellt man sich Verdünnungen her, die 25, 50, 75, 100 und 125 mg Acetaldehyd/l Alkohol enthalten, und verfährt wie oben. Der für die Herstellung der Lösungen zu verwendende Alkohol wird zweckmäßig durch einstündiges Kochen am Rückfluß über m-Phenylendiaminchlorhydrat von Aldehyd befreit, was bis auf geringe Spuren (etwa 2 mg/l) gelingt. Die Methode liefert genauere Ergebnisse als die offizielle Methode, die auf dem gleichen Prinzip beruht. Als Bezugsmethode wird das Verfahren von P. Jaulmes und J. D. Dieuzede[1] empfohlen, dessen Ergebnisse mit denjenigen der colorimetrischen Methode innerhalb 3% bei Branntweinen übereinstimmen. Nur bei furfurolhaltigen Branntweinen weichen die Resultate stärker voneinander ab. L. Acker

Die Identifizierung reduzierender Zucker, wie sie sich bei dem enzymatischen Abbau von Oligosacchariden bilden, nehmen J. H. Pazur und R. M. Sandstedt[2] papierchromatographisch nach der Arbeitsweise von D. French, D. W. Knapp und J. H. Pazur[3] vor. Von der zu untersuchenden Lösung werden 0,01 ml aufgetragen; als

[1] Ann. Falsificat. Fraudes **47**, 9 (1954); vgl. diese Z. **145**, 123 (1955).
[2] Cereal Chem. **31**, 416—422 (1954).
[3] J. Amer. chem. Soc. **72**, 5150 (1950).

Fließmittel dient das Gemisch n-Butanol—Pyridin—Wasser (6:4:3); es wird aufsteigend gearbeitet, wobei man das Fließmittel 3mal aufsteigen läßt (multiples Verfahren). Zur Sichtbarmachung der Zuckerflecken wird mit alkalischem Kupferreagens nach P. A. SHAFFER und M. SOMOGYI[1] besprüht und 10 min lang auf 100° C erhitzt, anschließend wird mit Phosphomolybdänsäure nach H. TAUBER und I. S. KLEINER[2] behandelt. Danach werden die Zucker als blaue Flecken sichtbar.
L. ACKER

Zur Bestimmung der Zucker in Stärkeabbauprodukten wie Malzextrakt und Stärkesirup empfehlen L. ACKER, W. DIEMAIR und D. PFEIL[3] eine Trennung der Zucker mit Hilfe der Papierchromatographie und Bestimmung durch Messung der nach Zusatz von Anthron-Schwefelsäure zu den gelösten Zuckern erhaltenen Farbintensität im Photometer. — *Arbeitsweise.* Man arbeitet nach dem absteigenden Verfahren mit Papier Whatman Nr. 1 oder Sch. und Sch. Nr. 2043b (Länge 50 cm). Als Lösungsmittel dient ein Gemisch von Butanol-Eisessig-Wasser (4:1:5), dessen organischer Phase nach dem Abtrennen 20% Methanol zugesetzt werden. 0,05 ml eines 1%igen geklärten Zuckerextraktes werden mit einer Agla-Mikrometerspritze portionsweise aufgetragen (entspr. 400—450 μg Trockensubstanz). Am Rande trägt man zur Herstellung eines Teststreifens zusätzlich einen der zu untersuchenden Zucker auf. Als Sättigungsdauer werden 12—14 Std, als Entwicklungszeit 24 Std angegeben. Anschließend läßt man das Papier 10 min lang bei 100° C trocknen und entwickelt den ausgeschnittenen Teststreifen nach einer kombinierten Spülmethode mit Resorcin-Trichloressigsäure und Anilinphthalat (gleiche Vol. einer 2%igen wäßrigen Trichloressigsäurelösung und einer Lösung von je 0,1 g Resorcin und Naphthoresorcin in 100 ml Alkohol werden aufgesprüht, 10 min bei 110° C getrocknet und dann eine Lösung von 0,93 g Anilin und 1,66 g Phthalsäure in 100 ml wassergesättigtem Butanol nachgesprüht). Zur Sichtbarmachung sowohl der reduzierenden als auch der nichtreduzierenden Zucker wird nochmals getrocknet. Nach Markierung der Flecken unter der Quarzlampe werden die Zucker mit Hilfe von 2 Objektträgern und Wasserwännchen mit Wasser gelöst und die Lösung, die genau 3 ml betragen soll, wird auf 10—15° C abgekühlt. Dann werden 6 ml Reagenslösung zugegeben (0,2 g Anthron in 100 ml konzentrierter Schwefelsäure), durchgemischt, 10 min im siedenden Wasserbad erhitzt und sofort wieder im Eiswasser gekühlt. Die Farbintensität wird bei 620 mμ (Zeiß-Stufenphotometer, Filter S 61 oder Wechsellichtphotometer, Filter I 62) gegen eine Vergleichslösung, die man erhält, indem man ein gleichgroßes Stück Filterpapier entsprechend behandelt, gemessen. Zur Aufstellung der Eichkurve trägt man auf der Abszisse den bei vollständiger Hydrolyse erhaltenen Glucosewert ein; dadurch lassen sich die verschiedensten Zucker bis zu den Dextrinen auf eine einzige Eichkurve beziehen. Als Empfindlichkeit der Anthronmethode wird 5 μg Zucker angegeben. Die erhaltenen Glucosewerte zeigen, verglichen mit den nach der Methode SICHERT-BLEYER erhaltenen, eine gute Übereinstimmung, während die Maltosewerte nach SICHERT-BLEYER viel zu hoch ausfallen. DORIS HEILIGMANN

Die quantitative papierchromatographische Bestimmung der Zuckerkomponenten eines bitterschmeckenden Glucosids aus Hafer haben M. ROHRLICH und G. TRAIN[4] auf folgende Weise vorgenommen, nachdem das qualitative Papierchromatogramm die Anwesenheit von Glucose und Rhamnose ergeben hatte. 50 mg

[1] J. biol. Chemistry **100**, 695 (1933); vgl. diese Z. **109**, 228 (1937).
[2] J. biol. Chemistry **99**, 249 (1932); vgl. diese Z. **101**, 235 (1935).
[3] Stärke **6**, 241—246 (1954).
[4] Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **99**, 346—351 (1954). Versuchsanst. f. Getreideverwertung, Berlin.

des Bitterstoffs werden in 5 ml 2,5%iger Salzsäure durch 25 min langes Erhitzen auf 100° C hydrolsyiert. Nach Filtrieren wird auf 10 ml aufgefüllt. Zur Papierchromatographie wird im aufsteigenden Verfahren das Papier Macherey und Nagel 214 und das Fließmittel n-Butanol—Eisessig—Wasser (4:1:5) verwendet. Auf der Startlinie wird auf einer Länge von 23 cm 1 ml des Hydrolysats (etwa 1500 μg Zucker enthaltend) strichförmig verteilt; auf dem gleichen Papier, durch einen 6 cm breiten Streifen getrennt, wird in der gleichen Weise 1 ml einer 1000 μg Glucose und 500 μg Rhamnose enthaltenden Lösung aufgetragen. Auf den 6 cm breiten Randstreifen und auf dem Mittelstreifen wird die zu untersuchende Lösung als einzelner runder Flecken zur Ausbildung eines Leitchromatogramms aufgetragen. Nach Entwicklung dieser Leitchromatogramme mit Anilinphthalat werden von dem nichtentwickelten Teil des Papiers die die Glucose und Rhamnose enthaltenden Streifen in 3 cm Breite ausgeschnitten, die Zucker herausgelöst und die Lösungen auf 25 ml (Glucose) bzw. 20 ml (Rhamnose) aufgefüllt. Die mit einer 0,2%igen (für Rhamnose 0,05%igen) Lösung von Anthron in 95%iger Schwefelsäure erhaltene Färbung wird mit den Färbungen aus den Standardproben verglichen und daraus die Menge an Glucose und Rhamnose im Bitterstoff errechnet. L. Acker

Eine annähernd quantitative Methode zur Bestimmung von „Roheiweiß" in Kartoffelknollen haben A. I. Ermakov und C. A. Lukovnikova[1] ausgearbeitet. Die Grundlage der Methodik ist die Spaltung von Eiweiß mit starker Lauge bis zur Bildung von Ammoniak, dessen Menge man wie unten angegeben mit Hilfe einer kalibrierten Indicatorröhre bestimmt. Bei der Einwirkung von 25 ml 30%iger Lauge (24 Std bei 16—17° C) auf 5 g zerriebene Knollen treten 18—22% Stickstoff vom Gesamtgehalt als Ammoniak auf. Die Bildung des Ammoniaks ist proportional dem Gehalt an Eiweiß und N-haltigen Stoffen in der Untersuchungssubstanz. Die Bestimmung wird in einem Stehkolben von 500 ml mit gut angepaßtem Gummistopfen, unter welchem ein Häkchen angebracht ist, vorgenommen. An dem Häkchen wird in horizontaler Richtung an einem rostfreien Draht (⌀ 0,6 mm) ein mit Säure und Indicator gefülltes Glasrohr (80—82 mm lang und 4,5—5,0 mm ⌀) angehängt. Die Füllung besteht aus einer Mischung von Glassand, fein zerkleinertem Agar-Agar, Schwefelsäure und Kongorotlösung (für 10 Glasröhrchen werden 12 g Glassand, 0,12 g Agar-Agar, 1,3 ml 6%ige Schwefelsäure und 0,70 ml Kongorotlösung benutzt). — Man spült 5 g gut zerkleinerte Kartoffelknollenmasse vorsichtig mit 5 ml Wasser in den Kolben, hängt das gefüllte Indicatorröhrchen ein und fügt 25 ml Lauge zu. Der Kolben wird verschlossen 24 Std bei 16—18° C stehen gelassen. Die gebildete rote Zone des Indicatorröhrchens wird ausgemessen, ihre Länge ist der Eiweißmenge proportional. Eine Tab. gibt den Zusammenhang zwischen Länge dieser Zone in Millimeter und dem Eiweiß-Prozentgehalt (N × 6,25).

Martha Wildau

5. Auf gerichtliche Chemie bezügliche Methoden

Zur systematischen toxikologischen Analyse kombinieren G. W. Roche und H. N. Wright[2] das Stas-Otto-Verfahren mit der Spektrophotometrie. Für *Nichtalkaloide* bewährte sich folgende *Arbeitsweise*. 5—10 g bzw. ml des zu untersuchenden Gewebes bzw. McIlvaine-Puffers von p_H 7 homogenisiert man im Waring Blendor 10 min lang. 10 g Homogenisat überträgt man quantitativ in einen Scheide-

[1] Dokl. Akad. Nauk. **19**, H. 6, 39—42 (1954) [Russisch]. Allunions-wissensch. Forsch.-Institut für Nutzpflanzenkunde.

[2] Arch. ind. Hyg. occupat. Med. **8**, 507—517 (1953). Univ. Minneapolis, Minn.

trichter und fügt genau 100 ml Chloroform hinzu. Man schüttelt ständig 10 min lang und läßt etwa 30 min stehen. Die Chloroformschicht filtriert man durch ein trockenes Filter und dampft einen aliquoten Teil des Filtrats auf dem Wasserbad bei 60° C zur Trockne. Chloroformextrakte sind absolut frei von allen Verunreinigungen; jedoch ist dieses Lösungsmittel zur UV-Absorptionsmessung unbrauchbar, weil es unter 250 mμ alles UV-Licht absorbiert. Man nimmt daher den Rückstand mit Alkohol auf, filtriert wieder durch ein trockenes Filter und ergänzt das Filtrat im Meßkolben auf ein bestimmtes Volumen. Von dieser Lösung ermittelt man die Absorptionskurven zwischen 220 und 320 mμ (Beckman DU-Spektrophotometer). Gleichzeitig dient eine Extraktlösung aus Gewebe, das kein Gift enthält, als Kontrolle. Auf diese Weise ist die Bestimmung z. B. von *Acetanilid*, *Acetophenitidin*, *Antipyrin*, *Aminopyrin*, *Cinchophen*, *Neocinchophen*, von allen *Barbituraten*, *α-Naphthylthioharnstoff* und von *DDT*, ferner von *o-Nitrophenol*, *p-Phenylendiamin*, *Santonin* und *Zimtsäure* möglich. Die folgenden Stoffe können nur qualitativ nachgewiesen werden: *Acetylsalicylsäure*, *Natriumsalicylat*, *Hexylresorcin*, *Hydrochinon*, *2,4-Dinitrophenol*, *2,4,6-Trinitrophenol*, *Picrotoxin* und *Benzoesäure*. In einer Tabelle sind die Wellenlängen der maximalen Absorption und die Konzentrationsbereiche, in denen die Substanzen quantitativ faßbar sind, zusammengestellt. Die charakteristischen Absorptionskurven der Verbindungen in Wasser, verdünnter Lauge und Äthylalkohol werden wiedergegeben. H. Freytag

Für Alkaloide wurde ebenfalls ein UV-photometrisches Verfahren von E. Berman und H. N. Wright[1] ausgearbeitet. In diesem Falle homogenisiert man 5—10 g des zu untersuchenden Gewebes mit 25 ml 0,1 n Salzsäure und bringt das Homogenisat in eine Abdampfschale mit etwa 75 ml 95 Vol%igem Äthanol. Man fügt 2 ml 10%ige Natriumwolframatlösung zu, um die Proteine völlig auszufällen. Dann erwärmt man ½ Std unter häufigem Rühren auf dem Wasserbad, filtriert und wäscht das Filter mehrmals mit je 10 ml Äthanol. Die gesammelten Filtrate dampft man auf dem Wasserbade ein. Den Rückstand löst man in 25 ml McIlvaine-Puffer von p_H 7 und bringt die Lösung unter Nachspülen mit weiteren 25 ml Pufferlösung in einen Scheidetrichter. Man versetzt mit 50 ml Chloroform und schüttelt kräftig 5 min lang. Hierauf zieht man die Chloroformschicht in einen zweiten Scheidetrichter ab und extrahiert diese Lösung 5 min lang mit 100 ml 0,1 n Salzsäure. Die wäßrige Säureschicht klärt man durch Zentrifugieren, verdünnt mit 0,1 n Salzsäure auf ein geeignetes Volumen und spektrophotometriert. Zu mehr als 40%, ausreichend zur Identifizierung und Bestimmung werden *Strychnin*, *Brucin*, *Atropin*, *Scopolamin*, *Codein*, *Apomorphin*, *Aminophyllin* (*Theophyllinäthylendiamin*), *Theobromincalciumsalicylat*, *Physostigmin*, *Chinin*, *Chinidin* und *Cinchonin* nach dieser Methode wieder gefunden. Zu weniger als 25%, aber genügend zur Identifizierung, sind *Veratrin*, *d-Tubocurarin*, *Hydrastin*, *Nicotin*, *Procain*, *Apocodein*, *Papaverin*, *Narcotin*, *Coffein* und *Berberin* faßbar. In ungenügenden Mengen werden *Cocain*, *Morphin*, *Diacetylmorphin*, *Meperidin*, *Methadon*, *Pilocarpin*, *Aconitin* und *Coniin* isoliert. Für 30 Alkaloide in wäßriger, salzsaurer Lösung werden die UV-Absorptionskurven, die Wellenlängen der Absorptionsmaxima und die Konzentrationsbereiche, in denen Bestimmungen möglich sind, mitgeteilt. H. Freytag

[1] Arch. ind. Hyg. occupat. Med. 8, 518—527 (1953). Univ. Minneapolis, Minn.